

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Ivan Majdak

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Doc. dr. sc. Željko Alar, dipl. ing.

Student:

Ivan Majdak

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svom mentoru doc.dr.sc. Željku Alaru na nesebičnoj pomoći i stručnom vodstvu, podršci, dobronamjernim savjetima i angažmanu oko izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se dr.sc. Tamari Aleksandrov Fabijanić, bez čije pomoći i strpljenja ovaj rad ne bi bio u potpunosti realiziran. Hvala joj na podršci, uloženom vremenu, pomoći i korisnim savjetima oko izrade ovog rada.

Zahvaljujem se izv. prof. dr.sc. Vesni Alar na pomoći oko izrade eksperimentalnog dijela, kao i na trudu, angažmanu, strpljenju i odvojenom vremenu koji su pomogli pri izradi ovog rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i djevojci na neizmjenoj podršci i razumijevanju tijekom studiranja i koji su pratili moj napredak.

Ivan Majdak



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **IVAN MAJDAK**

Mat. br.: 0035177985

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Korozijska postojanost nanostrukturiranih tvrdih metala**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion resistance of nanostructured hardmetals**

Opis zadatka:

Istraživanje nanostrukturiranih tvrdih metala opći je trend u području modernih tehnologija i predmet je velikog značaja. Dosadašnjim istraživanjima prevedenima na nanostrukturiranim tvrdim metalima ustanovljeno je da se konsolidacijom nano praha veličine zrna do 150 nm postiže poboljšanje mehaničkih svojstva; viša tvrdoća, viša žilavost, a sve kao posljedica jednolične, homogene mikrostrukture veličine zrna ≤ 200 nm. Cilj rada je utvrditi kako se smanjenje veličine WC zrna odražava na korozijsku postojanost tvrdih metala.

U radu je potrebno:

1. Opisati svojstva tvrdih metala s naglaskom na korozijsku postojanost.
2. Opisati korozijski postojeće vrste tvrdih metala.
3. Opisati metode određivanja korozijske postojanosti tvrdih metala.
4. Eksperimentalno provesti elektrokemijska korozijska ispitivanja na uzorcima nanostrukturiranih tvrdih metala konsolidiranih različitim postupcima metalurgije praha u različitim medijima.
5. Analizirati dobivene rezultate i dati zaključke.

Zadatak zadan:

5. svibnja 2016.

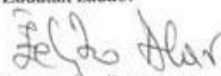
Rok predaje rada:

7. srpnja 2016.

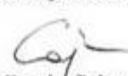
Predviđeni datum obrane:

13., 14. i 15. srpnja 2016.

Zadatak zadao:


Doc.dr.sc. Željko Alar

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY	VIII
1. UVOD.....	1
2. WC-Co SUSTAV	2
2.1. Volfram karbid	2
2.2. Kobalt.....	3
2.3. WC-Co sustav	4
2.4. η - faza.....	6
3. SVOJSTVA WC-Co TVRDIH METALA	7
3.1. Mehanička svojstva WC-Co tvrdih metala	7
3.1.1. Tvrdća	7
3.1.2. Žilavost	8
3.1.3. Otpornost na trošenje	8
3.1.4. Savojna čvrstoća	9
3.1.5. Vlačna čvrstoća	9
3.1.6. Tlačna čvrstoća	9
3.1.7. Smična čvrstoća	10
3.1.8. Dinamička izdržljivost	10
3.1.9. Modul elastičnosti, modul smičnosti i Poisson-ov koeficijent	10
3.2. Toplinska svojstva.....	11
3.2.1. Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja.....	11
3.2.2. Toplinska vodljivost.....	11
3.2.3. Specifični toplinski kapacitet.....	11
3.3. Električna i magnetska svojstva WC-Co tvrdih metala	12
3.3.1. Električni otpor i električna vodljivost.....	12
3.4. Magnetska svojstva	12
3.4.1. Magnetska permeabilnost	12
3.5. Korozijska postojanost WC-Co tvrdih metala	12
4. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA.....	16
4.1. Ekvivalentna masa materijala	16
4.2. Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom.....	16
4.2.1. Elektropotencijal korozije (potencijal otvorenog kruga) E_{corr}	18
4.2.2. Metoda linearne polarizacije - određivanje polarizacijskog otpora R_p	19
4.2.3. Tafelova ekstrapolacija	21
4.3. Elektrokemijska ispitivanja izmjeničnom strujom.....	23
4.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)	23

4.3.1.1. Nyquistov prikaz	24
4.3.1.2. Bodeov prikaz	24
4.3.2. Elementi ekvivalentnih električnih krugova	25
5. EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA I ANALIZA REZULTATA MJERENJA	28
5.1. Karakteristike uzoraka	28
5.2. Priprema uzoraka za elektrokemijska ispitivanja.....	29
5.3. Elektrokemijska DC ispitivanja	30
5.3.1. Određivanje korozijskog potencijala E_{corr}	33
5.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_p metodom linearne polarizacije.....	34
5.3.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije	36
5.4. Elektrokemijska AC ispitivanja	37
5.4.1. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).....	37
6. ZAKLJUČAK.....	45
LITERATURA.....	46
PRILOZI.....	48

POPIS SLIKA

Slika 1.	Vrste reznih alata od tvrdih materijala [3].....	1
Slika 2.	Heksagonalna kristalna rešetka W-C [4].....	2
Slika 3.	Fazni dijagram W-C [5]	3
Slika 4.	Modifikacije kristalne rešetke kobalta:	3
Slika 5.	Pseudobinarni dijagram stanja WC-Co sustava [7].....	5
Slika 6.	Ovisnost količine η faze o udjelu ugljika [8]	6
Slika 7.	Tvrdoća kao funkcija %Co ovisno o veličini WC zrna [9]	7
Slika 8.	Lomna žilavost u funkciji udjela Co i veličine WC zrna [9].....	8
Slika 9.	Otpornost na trošenje u funkciji udjela Co i veličine WC zrna [9].....	9
Slika 10.	Modul elastičnosti i Poisson-ov koeficijent u ovisnosti o udjelu Co [9].....	10
Slika 11.	Ovisnost koeficijenta linearnog toplinskog rastezanja o udjelu materijala matrice [9]	11
Slika 12.	Brzine korozije različitih razreda tvrdih metala u ovisnosti o pH vrijednosti medija [13]	13
Slika 13.	Promjena gustoće struje j_{corr} ovisno o udjelu Co [12]	14
Slika 14.	Ispitna ćelija za elektrokemijsko ispitivanje [20].....	18
Slika 15.	Određivanje elektropotencijala E_{corr} [20]	19
Slika 16.	Određivanje polarizacijskog otpora R_p prema Mansfeldu [21]	20
Slika 17.	Princip Tafelove ekstrapolacije [20]	22
Slika 18.	Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [22]	24
Slika 19.	Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [20]	25
Slika 20.	Randlesov krug [20]	27
Slika 21.	Ispitni uzorci od WC-Co tvrdog metala	29
Slika 22.	Ispitna oprema za elektrokemijska DC ispitivanja.....	31
Slika 23.	Potenciostat/Galvanostat Model 273A EG&E	31
Slika 24.	Ispitna ćelija	32
Slika 25.	Radna elektroda uronjena u 3,5% NaCl pri sobnoj temperaturi.....	32
Slika 26.	Dijagrami korozijskog potencijala ovisno o vremenu.....	34
Slika 27.	Dijagram polarizacijskih krivulja uzoraka na malom intervalu $\log I$ i većim vrijednostima E_{corr}	35

Slika 28.	Dijagram polarizacijskih krivulja uzoraka na velikom intervalu $\log I$ i manjim vrijednostima E_{corr}	35
Slika 29.	Tafelovi dijagrami uzoraka dobiveni elektrokemijskim mjerenjem	36
Slika 30.	Ispitna oprema za elektrokemijska AC ispitivanja.....	38
Slika 31.	Potenciostat/galvanostat VersaSTAT 3	38
Slika 32.	Nyquistov dijagram uzorka 1	39
Slika 33.	Nyquistov dijagram uzorka 2	39
Slika 34.	Nyquistov dijagram uzorka 3	40
Slika 35.	Nyquistov dijagram uzorka 4	40
Slika 36.	Nyquistov dijagram uzorka 5	41
Slika 37.	Nyquistov dijagram uzorka 6	41
Slika 38.	Nyquistov dijagram uzorka 7	42
Slika 39.	Nyquistov dijagram uzorka 8	42
Slika 40.	Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga uzoraka.....	43

POPIS TABLICA

Tablica 1. Impedancijske jednadžbe za elemente električnog kruga [22].....	26
Tablica 2. Karakteristike odabranih nanoprahova [7]	28
Tablica 3. Karakteristike uzoraka [7]	30
Tablica 4. Raspon vrijednosti korozijskog potencijala E_{corr} uzoraka	33
Tablica 5. Rezultati elektrokemijskih DC ispitivanja	37
Tablica 6. Rezultati ispitivanja provedeni EIS metodom.....	44

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
K_{IC}	$N/mm^{1/2}$	Lomna žilavost
E	N/mm^2	Modul elastičnosti ili Youngov modul
G	N/mm^2	Modul smičnosti
ν	-	Poissonov koeficijent
α_t	$10^{-6}/^{\circ}C$	Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja
F	$9,648 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$	Faradayeva konstanta
E_{corr}	V	Korozijski potencijal
E_{ok}	V	Potencijal otvorenog kruga
t	s	Vrijeme ispitivanja
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
I_a	A	Anodna struja otapanja
I_k	A	Katodna struja redukcije
I_{corr}	A	Jakost korozijske struje
j_{corr}	A/m^2	Gustoća korozijske struje
j_o	A/m^2	Gustoća struje izmjene
S	m^2	Ploština površine koja se troši
R	$8,314 \text{ J/Kmol}$	Opća plinska konstanta
η	mV	Prenapon
T	K	Termodinamička temperatura
z	-	Broj elektrona
α	-	Koeficijent prijenosa (vrijednosti od 0 do 1)
b_a	V/dek	Nagib anodnog Tafelovog pravca
b_c	V/dek	Nagib katodnog Tafelovog pravca
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije
T_s	$^{\circ}C$	Temperatura okoline
Z_{real}, Z'	Ωm^2	Realna komponenta impedancije
Z_{imag}, Z''	Ωm^2	Imaginarna komponenta impedancije
Z, Z_{uk}	Ωm^2	Ukupna impedancija
f	Hz	frekvencija
ω	rad/s	Kružna frekvencija
φ	-	Fazni kut
R_{el}	Ω	Otpor elektrolita
R_{ct}	Ω	Otpor prijenosu naboja
R_{pora}	Ω	Otpor pora
C_{dl}	F	Kapacitet dvosloja

SAŽETAK

Smanjivanjem veličine zrna tvrdog metala na nano razinu, dolazi do poboljšanja mehaničkih, ali i ostalih svojstava. Danas postoji nekoliko tehnologija kojima je moguće konsolidirati nanostrukturiran tvrdi metal. Najveći problem postizanja nano veličine zrna kod tvrdih metala je kontrola parametara koji utječu na rast istog tokom procesa sinteriranja. Isto tako, postavlja se pitanje kako nano veličina zrna utječe na korozijsku postojanost samog tvrdog metala. Da bi se to uvrđilo, potrebno je provest elektrokemijska ispitivanja u svrhu određivanja parametara korozije i analizirati ponašanje materijala u elektrolitu određene pH- vrijednosti.

U radu je analizirano osam uzoraka nanostrukturiranih WC-Co tvrdih metala, u cilju utvrđivanja njihove korozijske postojanosti. Uzorci su dobiveni konsolidacijom tri različita nano praha, različitih udjela WC i Co i različitim postupcima sinteriranja. Elektrokemijskim tehnikama određeni su korozijski parametri uzoraka; korozijski potencijal (E_{corr}), gustoća korozijske struje (j_{corr}) i polarizacijski otpor (R_p). Ispitivanja su provedena u 3,5%-tnoj NaCl otopini pri sobnoj temperaturi.

Ključne riječi: Tvrdi metali, nanostrukturirani WC-Co, korozija, elektrokemijska ispitivanja

SUMMARY

Reducing the size of a carbide grain to a nano level, there is an improvement of mechanical and other properties. Today there are several technologies that can consolidate nanostructured hardmetal. The biggest problem of achieving nano-sized grains is parameters control which influence the growth of grain during the sintering process. Similarly, there is a question how nano grain size affects to the corrosion resistance of hardmetal. To identify that, it is necessary to perform electrochemical testings to determine the corrosion parameters and analyze the behavior of materials in the electrolyte of certain pH value.

In this paper, eight samples of nanostructured WC-Co hardmetal were analyzed in order to determine their corrosion stability. Samples were obtained by consolidation of three different nano powders, with different contents of WC and Co and different sintering processes. Corrosion parameters like corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (j_{corr}) and polarization resistance (R_p) were determined by electrochemical techniques. Measurements were performed in 3,5% NaCl solution at room temperature.

Key words: Hardmetals, nanostructured WC-Co, corrosion, electrochemical testing

1. UVOD

Tvrđi metali su keramički materijali koji spadaju u grupu neoksidne keramike. Za razliku od ostalih predstavnika neoksidne keramike, kod tvrdih metala su izražena metalna svojstva kao npr. toplinska i električna vodljivost. Tvrđi metali su ustvari keramičko-metalni kompoziti, sačinjeni od najmanje dvije komponente, tvrde i krhke faze (keramičke) i mekše i duktilnije faze (metalne) tj. matrice [1].

Mogu se konsolidirati jedino postupcima metalurgije praha, sinteriranjem mješavine prahova odgovarajućih karbida i vezivnog metala. Neki od postupaka konsolidacije su sinteriranje u tekućoj fazi (sinteriranje u atmosferi vodika ili vakuma i sinter HIP-postupak) i sinteriranje u krutoj fazi. Pri sinteriranju valja imati na umu da postoje mnogi čimbenici koji utječu na krajnja svojstva tvrdog metala te je poželjna njihova identifikacija za procjenu svojstava materijala.

Karbidi su nosioci otpornosti na trošenje i tvrdoće, dok matrica osigurava žilavost višefaznog materijala. Tvrđi metali se najčešće sastoje od visokog udjela karbida volframa W, titana Ti i tantala Ta koji su najčešće povezani sa kobaltom Co. Zbog izuzetnih svojstava koja proizlaze iz mikrostrukture, idealni su za izradu alata, posebno reznih alata i dijelove strojeva poput valjaka, turbinskih lopatica, cilindara i sl [2]. Na slici 1 prikazani su rezni alati izrađeni od tvrdih metala. Ovisno o uvjetima rada alata, treba odabrati tvrdi metal određenog kemijskog sastava i mikrostrukture koji će zadovoljiti tražena svojstva i uvjete rada alata.

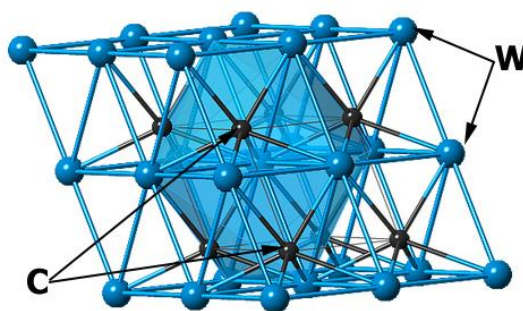


Slika 1. Vrste reznih alata od tvrdih materijala [3]

2. WC-Co SUSTAV

2.1. Volfram karbid

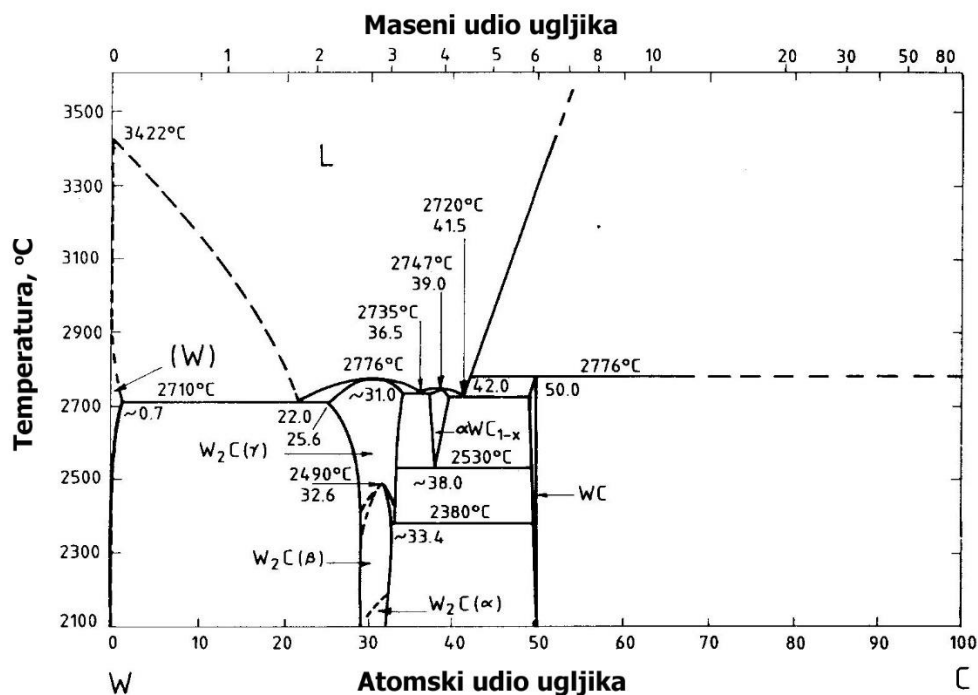
Volfram tvori dvije vrste karbida, W_2C i WC, ali samo se WC koristi za proizvodnju tvrdog metala. Volframov monokarbid WC ima jednostavnu heksagonalnu kristalnu strukturu sa pripadnim brojem atoma i omjer c/a od 0,976, kako je prikazano na slici 2. Uslijed razlike u razmacima između ravnina volframa i ugljika u smjeru ravnine [1010], rast WC kristalnog zrna uzrokuje prizmatičan oblik rešetke. Topivost različitih atoma metala u WC je relativno niska.



Slika 2. Heksagonalna kristalna rešetka W-C [4]

Kristali volframovog karbida su anizotropni u pogledu svojstava, što znači da pokazuju različita fizikalna svojstva uzduž različitih molekularnih osi. Anizotropija nije prisutna kod sinteriranih legura zbog nasumične orijentacije čestica karbida. Veličina WC zrna najviše utječe na svojstva. Tako se npr. mogu javiti različiti mehanizmi loma u strukturi materijala jer čvrstoća pojedine čestice volframovog karbida opada s povećanjem veličine zrna [5].

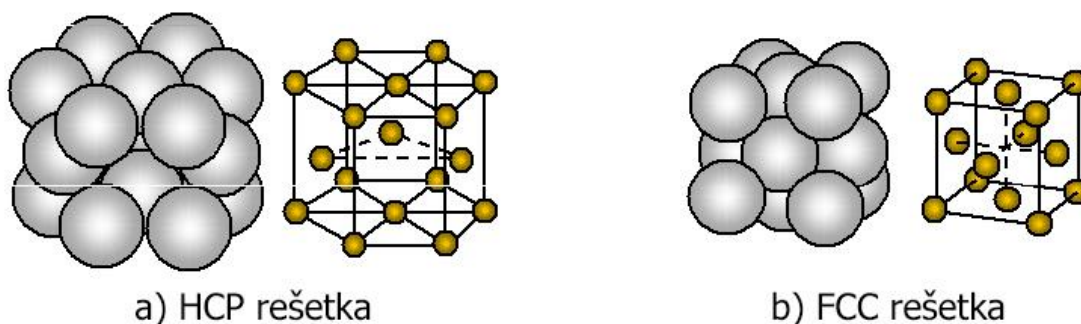
Fazni dijagram W-C je prikazan na slici 3. Kako se vidi iz dijagrama, volframov monokarbid WC ima jako ograničeno područje homogenosti i raspada se na 2776 °C. Dakle, kontrola udjela ugljika tijekom karburizacije je od izuzetne važnosti u cilju dobivanja WC praha. U dijagramu je također vidljivo da se javlja i drugi volframov karbid točnije W_2C koji se dobiva kao prijelazna faza tijekom karburizacije [5].



Slika 3. Fazni dijagram W-C [5]

2.2. Kobalt

Kobalt Co je zbog svojih adhezivnih svojstava i izvrsnog kvašenja karbida najčešći upotrebljavani materijal matrice tvrdog metala. Javlja u dvije modifikacije; kubična plošno centrirana β -modifikacija (FCC) koja se skrućuje pri 1495°C i stabilna heksagonska α -modifikacija (HCP) koja nastaje hlađenjem pri 417°C. Preklopni mehanizam podsjeća na martenzitnu pretvorbu [1]. Na slici 4 su prikazane modifikacije kristalne rešetke Co.



Slika 4. Modifikacije kristalne rešetke kobalta:

a) HCP rešetka

b) FCC rešetka [6]

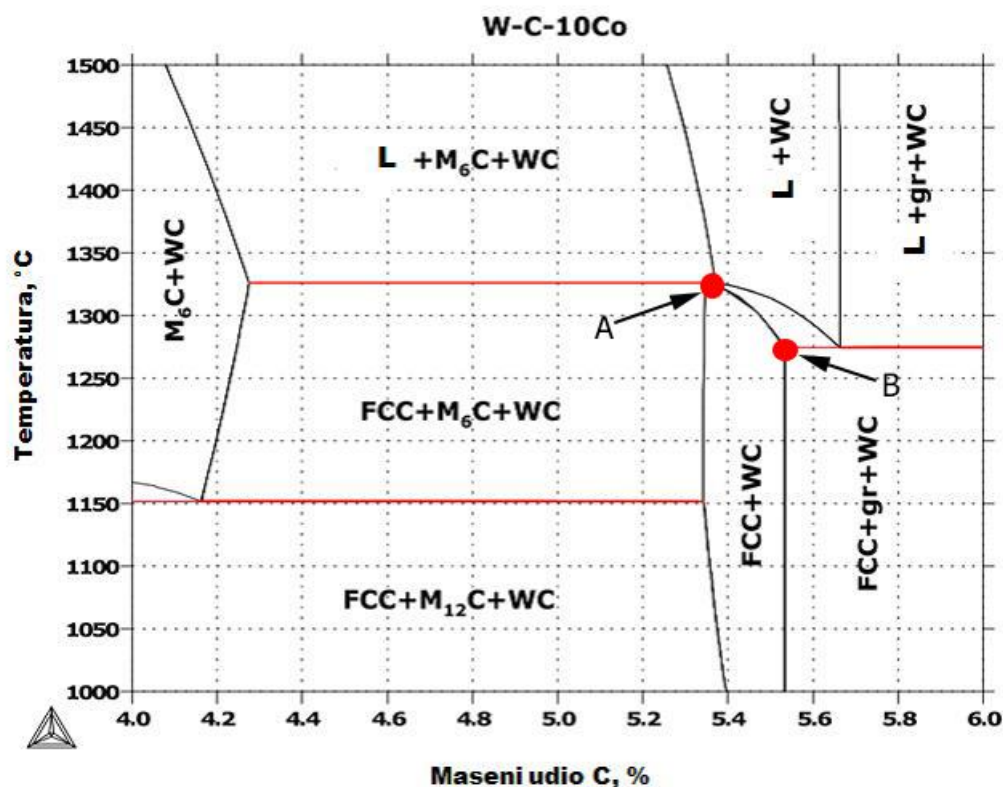
Kod tvrdih metala, na kobaltovu transformaciju utječe i količina volframovog karbida otopljenog u vezivu (matrici) i udaljenost između dviju karbidnih čestica. Visoka koncentracija volframa i ugljika u matrici povećava temperaturu transformacije kobalta sa 417°C na približno 750°C , te samim time se sprječava nastajanje krhke HCP faze pri niskim temperaturama. Sitnija mikrostruktura tvrdih metala WC-Co se postiže velikim omjerom FCC/HCP što je rezultat povišene topljivosti volframa u vezivu.

Prednost Co pred drugim materijalima matrice je u tome što on posjeduje izvrsnu mogućnost oblikovanja tijekom procesa mljevenja i miješanja i većoj topivosti WC na temperaturama sinteriranja. Zbog vlaženja karbida i potrebnih kapilarnih aktivnosti tijekom sinteriranja u tekućoj fazi moguće je postizanje visokih gustoća [5].

2.3. WC-Co sustav

Jedan od najpoznatijih i najviše upotrebljavanih tvrdih metala dobivenih metalurgijom praha su WC-Co tvrdi metali. Sadrže iznimno tvrde čestice volfram karbida WC sjedinjene matricom, najčešće kobalta Co postupkom sinteriranja u tekućoj fazi. Svojstva dobivenog kompozita proizlaze direktno iz njegovih konstituenata; tvrdih i krhkih karbida te mekane i duktilnije matrice. Povezivanjem ove dvije komponente postižu se iznimna mehanička, fizikalna i kemijska svojstva kakva ne posjeduje niti jedna komponenta zasebno. Za dobivanje optimalnih svojstava, poroznost treba biti minimalna, veličina zrna karbida što pravilnija i udio ugljika u WC približno teoretski (stehiometrijski). Mnogi WC-Co sustavi sadrže male ali važne inhibitore rasta zrna u rasponu od 0,5 – do 3 % tantala Ta, niobija Nb, kroma Cr, vanadija V, titana Ti, hafnija Hf ili ostalih karbida. Glavna uloga ovih dodataka je inhibicija rasta zrna u cilju zadržavanja fine mikrostrukture [5,7].

Za optimizaciju postupka dobivanja, kao i samo razumijevanje WC-Co sustava, potrebno je poznavanje pseudobinarnog WC-Co dijagrama. Na slici 5 je prikazan pseudobinarni dijagram stanja WC-Co sa 10% Co.



Slika 5. Pseudobinarni dijagram stanja WC-Co sustava [7]

Iz dijagrama se može vidjeti područje stanja koje rezultira zadovoljavajućim svojstvima i mikrostrukturom sastavljenom od dvije faze – WC karbida jednolično raspoređenih u matrici FCC Co. Da bi dobili dvofaznu strukturu WC + Co nakon skrućivanja, potrebno je udio ugljika održavati u određenom intervalu. Točkama A i B su definirani minimalni i maksimalni udjeli ugljika koji će rezultirati nastankom dvofazne strukture. Dobivenom mikrostrukturom se postiže se kada je odnos između atoma W i C blizu stehiometrijskog omjera WC (5,5% C) [7]. Pomicanjem od idealnog sadržaja ugljika dolazi do pojave grafita, točnije nevezanog ugljika ili pojave η -faze (eta faza). Tijekom skrućivanja, mogu se javiti dvije vrste η faze; prva oznake $M_{12}C$ (Co_6W_6C) i druga M_6C u rasponu od $Co_{3,2}W_{2,7}C$ do Co_2W_4C [7].

Za postizanje optimalnih svojstava gotovog proizvoda, potrebno je tijekom postupka sinteriranja kontrolirati i prilagoditi parametre postupka ovisno o sadržaju ugljika u polaznim prahovima, sadržaju ugljika u dijelovima peći, sadržaju C i H_2 produkata raspadanja lubrikanta, kisika adsorbiranog na površini praha i pristunog u atmosferi. Optimiranje procesa se uglavnom

vrši dodavanjem ugljika kako bi se kompenzirali gubici istog uzrokovani otplinjavanjem, što je nužno za pouzdanu proizvodnju gotovih dijelova bez grafita, η faze ili oksidacije [7].

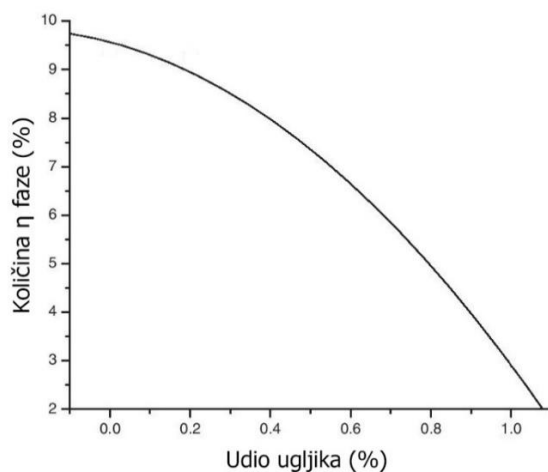
2.4. η -faza

Tijekom postupka sinteriranja tvrdog metala, može doći do razugljičenja i pojave defekata u mikrostrukтури, η -faza. Ovaj nepoželjni produkt u postupku sinteriranja znatno utječe na mehanička svojstva, posebice na lomnu žilavost i savojnu čvrstoću tvrdih metala. Inhibitori rasta zrna, poput VC i Cr_2C_3 potiču u manjoj mjeri formiranje η faze [7,8].

η -faza oznake M_{12}C je konstantnog sastava koja nastaje u krutoj fazi tijekom skrućivanja i posjeduje mala zrna koja su raspoređena u matrici i tako manje utječe na smanjenje žilavosti.

Druga vrsta η -faze oznake M_6C je promjenjivog sastava koji je u ravnoteži s tekućom fazom te nastaje i raste tijekom sinteriranja. Ovaj tip η faze zamjenjuje dio matrice i udio WC te na taj način smanjuje žilavost i čvrstoću tvrdog metala [7].

Na slici 6 je prikazan dijagram ovisnosti količine η faze i udjela ugljika. Lako je uočljivo da smanjivanjem udjela ugljika raste količina η -faze i obratno. Stoga je najvažniji parametar u kontroli defekata u postupku dobivanja WC-Co tvrdih metala upravo kontrola sadržaja ugljika.



Slika 6. Ovisnost količine η faze o udjelu ugljika [8]

U svrhu identifikacije η faze, vrši se nagrivanje površine tvrdog metala u Murakamijevoj otopini. Otopina je sastava 10 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 10 g NaOH ili KOH i 100 ml vode dok vrijeme nagrivanja iznosi 2-3 sekunde [7].

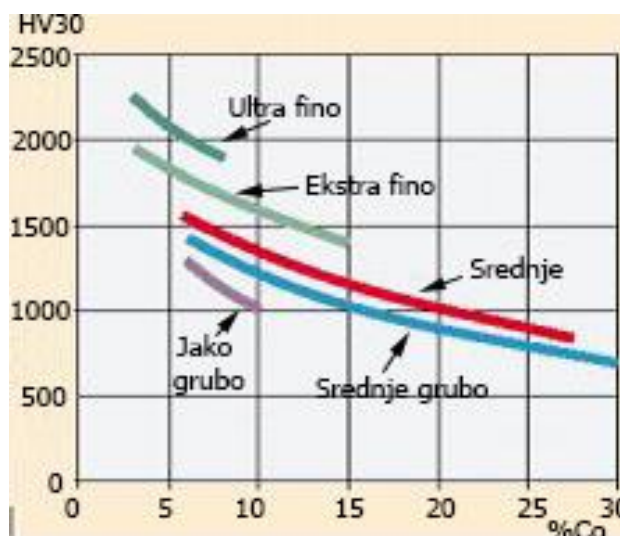
3. SVOJSTVA WC-Co TVRDIH METALA

Tvrdi metali se odlikuju izvanrednim mehaničkim, toplinskim i električnim svojstvima. Zbog toga su nezamjenjivi u proizvodnji alata za sve vrste obrade i sve vrste materijala koji se obrađuju. Jedan od glavnih parametara koji direktno utječe na svojstva tvrdih metala jest veličina WC zrna. Zbog razlike u veličini zrna, dolazi i do razlike u svojstvima, najviše tvrdoće i žilavosti. Tako će tvrdi metali veće prosječne veličine karbidnog zrna imati veću žilavost a manju tvrdoću. Također, na svojstva utječe i postotak Co u tvrdom metalu, čijim povećanjem dolazi do smanjenja tvrdoće, gustoće, modula elastičnosti i tlačne čvrstoće.

3.1. Mehanička svojstva WC-Co tvrdih metala

3.1.1. Tvrdoća

Tvrdoća je jedno od najvažnijih svojstava tvrdih metala kada je riječ o otpornosti na abrazivno trošenje. Ispituje se najčešće pomoću dviju metode, i to Rockwell-vom (ISO 3738) ili Vickers-ovom metodom (ISO 3878). Tvrdoća se povećava sa smanjenjem udjela vezivnog materijala i smanjenjem veličine karbidnog zrna. Isto tako, povećanjem temperature uslijed povećanja plastičnosti, tvrdoća se smanjuje. Na slici 7 je prikazana tvrdoća kao funkcija udjela Co u ovisnosti o različitim veličinama WC zrna. Iz dijagrama je vidljivo da sa manjim udjelom Co i sitnijim i finijim WC zrnima, moguće je postići tvrdoću od 2300 HV30 [9,10].

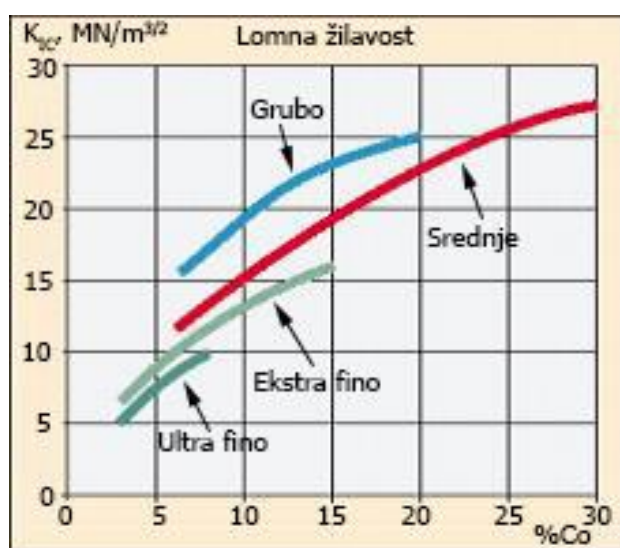


Slika 7. Tvrdoća kao funkcija %Co ovisno o veličini WC zrna [9]

3.1.2. Žilavost

Žilavost je sposobnost tvrdog metala da se odupre pojavi loma. Vrijednost žilavosti može se definirati kao produkt naprezanja i deformacije materijala prije loma što znači da materijal ima sposobnost razgradnje naprezanja pomoću plastične deformacije u cilju povećanja otpornosti na lom. Lomna žilavost se utvrđuje Palmqvist-ovom metodom [12]. U ovom slučaju, lomna žilavost materijala je definirana preko kritičnog faktora intenziteta naprezanja K_{IC} .

Povišenjem udjela Co i veličine WC zrna, dolazi i do povišenja žilavosti. Na slici 8 su prikazane vrijednosti lomne žilavosti kao funkcija udjela Co i različite veličine WC zrna [9,10].



Slika 8. Lomna žilavost u funkciji udjela Co i veličine WC zrna [9]

3.1.3. Otpornost na trošenje

Jedno od važnijih svojstava je i njihova otpornost na trošenje. Ovo svojstvo, točnije kombinacija svojstava, je usko povezana sa pojavama koje se događaju na površinama dva materijala u kontaktu. Ovisno o veličini sila doći će do manjih ili većih gubitaka materijala. Kod malih sila, javlja se trošenje zbog trenja dok se kod većih sila javlja abrazija. U praksi je gubitak materijala usko povezan i sa utjecajem okoline, naročito ako je prisutna korozija ili oksidacija [13]. Otpornost na trošenje je usko povezana sa tvrdoćom, isto kao i sa udjelima Co i veličine WC zrna [12]. Što će biti veća tvrdoća, to će biti veća otpornost na trošenje. Isto tako, sa manjim udjelima Co i što finijim WC zrnima, otpornost će biti veća, a gubitak materijala manji [9] kako je vidljivo na slici 9.



Slika 9. Otpornost na trošenje u funkciji udjela Co i veličine WC zrna [9]

3.1.4. Savojna čvrstoća

Savojna čvrstoća je svojstvo materijala da se oduprije savijanju. Ispituje se sukladno normi ISO 3327, tako da se epruveta smjesti između dva potpornja i optereti silom do puknuća. Savojna čvrstoća kod WC-Co tvrdih metala je povezana sa samim konstituentima. Vrijednost savojne čvrstoće raste sa porastom udjela Co i porastom veličine WC zrna, dok se otpornost na trošenje smanjuje [9].

3.1.5. Vlačna čvrstoća

Ispitivanje vlačne čvrstoće kod krhkih materijala je izuzetno teško izvedivo. Koristeći Weibull-ovu teoriju, moguće je matematičkim putem, derivacijom, dobiti vlačnu čvrstoću iz savojne čvrstoće.

3.1.6. Tlačna čvrstoća

Tvrđi metali posjeduju ekstremno visoke vrijednosti tlačne čvrstoće uslijed jednoosnih opterećenja. Odgovarajuća metoda za utvrđivanje vrijednosti tlačne čvrstoće određena je normom ISO 4506. U slučaju WC-Co tvrdog metala, tlačna čvrstoća se povećava sa smanjenjem udjela Co i veličine WC zrna. Tako npr. karbidi koji imaju sitno WC zrno i mali udio veziva posjeduju tlačnu čvrstoću od približno 7000 N/mm². Tlačna čvrstoća opada s povišenjem temperature dok plastična deformacija raste [9].

3.1.7. Smična čvrstoća

Ispitivanja na čisti smik su teško izvediva. Dosadašnjim studijima je ustanovljeno da je smična čvrstoća na istoj razini, ili malo višoj, od savojne čvrstoće.

3.1.8. Dinamička izdržljivost

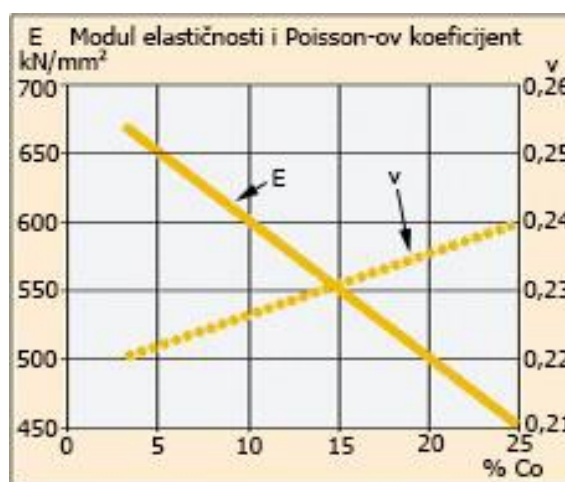
Dinamička izdržljivost tvrdih metala uslijed promjenjivog dinamičkog opterećenja iznosi oko 65 – 85% statičke tlačne čvrstoće kod 2×10^6 ciklusa. Smanjenjem veličine WC zrna i udjela Co dolazi do povišenja dinamičke izdržljivosti [9,10].

3.1.9. Modul elastičnosti, modul smičnosti i Poisson-ov koeficijent

Tvrđi metali su poznati kao izuzetno kruti materijali te je njihov modul elastičnosti E od 2 do 3 puta veći u odnosu na čelike. Modul elastičnosti se ispituje metodom po normi ISO 3312.

Modul smičnosti G se ispituje sličnom metodom, ali se koriste torzioni valove, a ne transversalni ili longitudinalni kao kod modula elastičnosti. Vrijednosti modula smičnosti za tvrde metale se kreću u intervalu od 180 do 270 kN/mm².

Poznavajući vrijednosti modula elastičnosti i modula smičnosti, može se izračunati Poisson-ov koeficijent ν . Na slici 10 dan je prikaz ovisnosti modula elastičnosti i Poisson-ovog koeficijenta o udjelu Co u tvrdom metalu. Iz dijagrama uočavamo da se sa smanjenjem udjela Co povećava modul elastičnosti, dok se vrijednost Poisson-ova koeficijenta smanjuje [9].

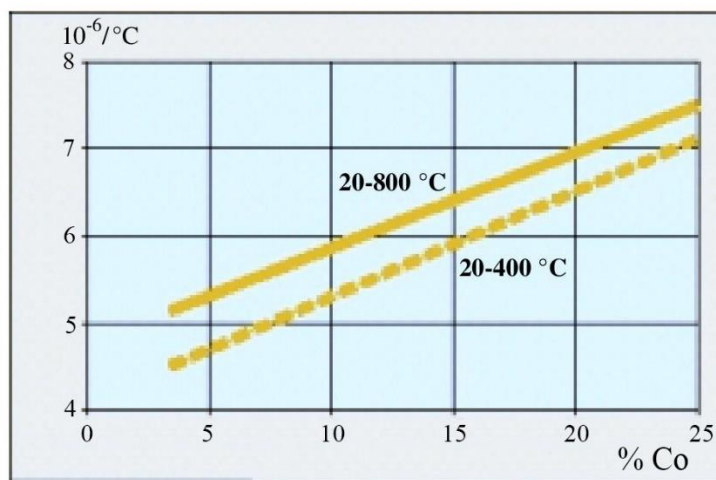


Slika 10. Modul elastičnosti i Poisson-ov koeficijent u ovisnosti o udjelu Co [9]

3.2. Toplinska svojstva

3.2.1. Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja

WC ima jako malen α_L . WC-Co tvrdi metali imaju približno dvostruko manji koeficijent linearnog toplinskog rastezanja u odnosu na feritne i martenzitne čelike, dok je u odnosu na austenitne tri puta manji. Na slici 11 je prikazana ovisnost vrijednosti koeficijenta toplinskog širenja u odnosu na udio matrice. Iz dijagrama možemo ustanoviti da sa povećanjem udjela matrice dolazi do povećanja vrijednosti toplinskog rastezanja [9,10].



Slika 11. Ovisnost koeficijenta linearnog toplinskog rastezanja o udjelu materijala matrice [9]

3.2.2. Toplinska vodljivost

Čisti WC izvrsno provodi toplinu, dok WC-Co karbidi imaju vrijednost toplinske provodljivosti koja je za jednu trećinu manja od one kod bakra. Veličina zrna nema značajan efekt na ovo svojstvo, iako pristunost TiC-a ili TaC-a značajno smanjuje toplinsku vodljivost WC-Co tvrdih metala [9].

3.2.3. Specifični toplinski kapacitet

Pri sobnoj temperaturi iznosi oko 150 – 350 J/(kg °C) što je približno polovica vrijednosti za nelegirane čelike [9, 10].

3.3. Električna i magnetska svojstva WC-Co tvrdih metala

3.3.1. Električni otpor i električna vodljivost

WC-Co tvrdi metali imaju jako mali električni otpor, svega $20 \mu\Omega/\text{cm}$, zbog čega su vrlo dobri vodiči električne struje. Vrijednost električne vodljivosti iznosi 10% vrijednosti električne vodljivosti bakra. Ovo svojstvo je korisno jer omogućuje izradu alata od tvrdog metala koristeći EDM (strojna obrada pomoću električnog pražnjenja) [10].

3.4. Magnetska svojstva

Tvrdi metali pokazuju feromagnetična svojstva na sobnoj temperaturi uslijed prisutnosti metalne vezivne faze, Co ili Ni.

3.4.1. Magnetska permeabilnost

Niska magnetska permeabilnost μ je karakteristična za WC-Co tvrde metale koji imaju feromagnetičnu matricu i povećava sa udjelom Co. Niska magnetska permeabilnost je važna kod kalupa za kompaktiranje prilikom prešanja magnetskih prahova [9,10].

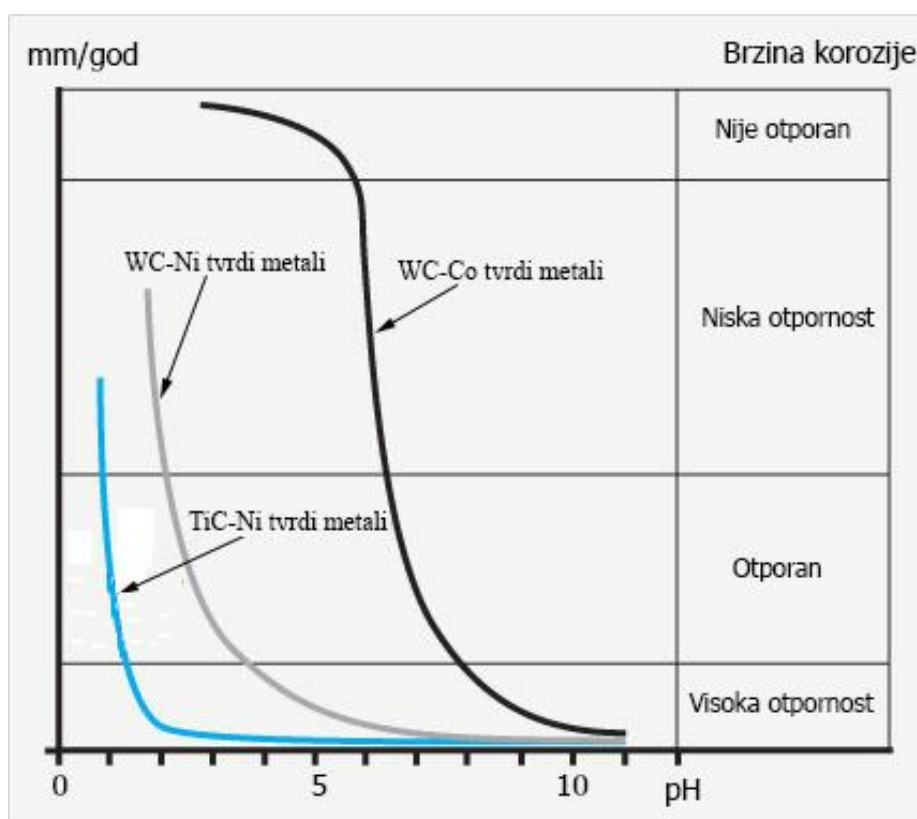
3.5. Korozijska postojanost WC-Co tvrdih metala

Iako su mehanička i ostala svojstva tvrdih metala zadovoljavajuća, sa korozijskom postojanošću baš i nije tako. Korozijska postojanost WC-Co tvrdih metala uglavnom ovisi o korozijskoj postojanosti matrice, koja je najčešće Co. U neutralnim i kiselim medijima javlja se korozijska tvrdog metala, u pogledu selektivnog izlučivanja matrice, dok WC čestice nisu pogođene napadom korozijske. Ovo nije slučaj i kod alkalijskih pH vrijednosti, gdje dolazi do pasivacije metalne matrice dok se WC otapa [11,12].

Korozijska postojanost usko je povezana sa mikrostrukturnim parametrima, poput veličine WC zrna i količine matrice i parametrima medija poput pH vrijednosti, temperature i električnoj vodljivosti.

Na slici 12 su prikazane brzine korozijske u ovisnosti o pH vrijednosti medija. Kako se može ustanoviti sa slike, WC-Co tvrde metali pokazuju otpornost do vrijednosti pH vrijednosti 7 (neutralno stanje). To isto vrijedi i za razrede WC-Co koji sadrže neke kubične karbide poput TiC, TaC i NbC.

Najvišu korozijsku postojanost pokazuju tvrdi metali na bazi TiC-Ni, koji su otporni do vrijednosti pH 1. U odnosu na tvrde metale na bazi WC-Co, TiC-Ni su krhkiji i imaju slabiju toplinsku vodljivost. Također, nedostatak im je što se ne mogu mljeti ni kaliti, stoga se koriste u posebnim slučajevima gdje su zahtjevi za korozijsku postojanost i otpornost na trošenje visoki dok nisu za čvrstoću i toplinsku vodljivost. Najbolji izbor za korozijski postojan tvrdi metal bi bio tvrdi metal na bazi WC-Ni, koji je korozijski postojan do vrijednosti pH 2-3. Mogu biti postojani u određenim medijima sa pH vrijednostima manjima od 2 [9].



Slika 12. Brzine korozije različitih razreda tvrdih metala u ovisnosti o pH vrijednosti medija [13]

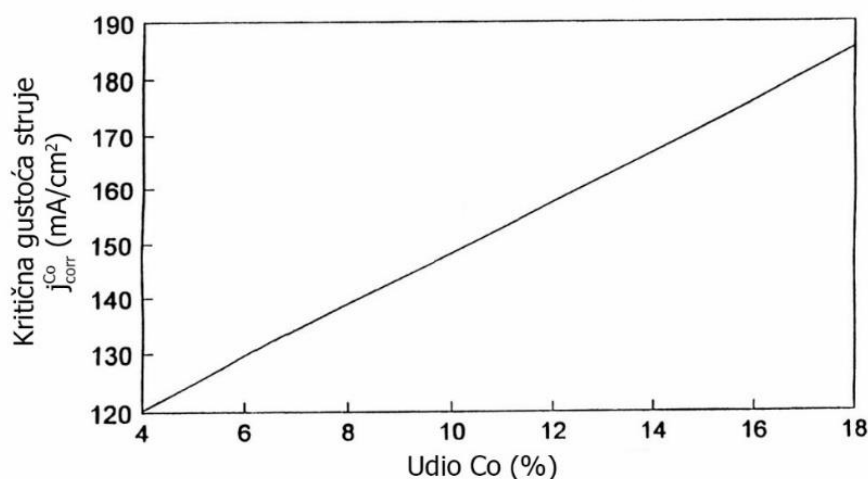
Kemijska priroda matrice ima veliki utjecaj na korozijsku postojanost tvrdog metala. Elementi poput Cr, Ni, Mo, Ru, Ti i Ta dodaju se u matricu od Co zbog povišenja otpornosti na koroziju. Dokazano je da je Cr najbolji izbor jer najviše utječe na povišenje korozijske postojanosti. Formiranjem pasivnog sloja, smanjuje se i brzina korozije [11,12].

Korozijski potencijal dodatkom Cr teži ka pozitivnijim vrijednostima, dok se dodatkom Cr_3C_2 značajno smanjuje gustoća korozijske struje, a povisuje tvrdoća i žilavost. Dodavanjem

vanadija smanjuje se otpornost na koroziju tako što vanadij biva dodan u pasivni sloj gdje interferira sa kromovim oksidom. Mori [14] je utvrdio da dodavanjem manje od 0,5 % TiC-a i TaC-a ne utječemo na korozijsku otpornost dok dodavanjem istih elemenata od 4 do 8 % ostvaruje se djelotvoran efekt povišenja korozijske otpornosti, ali taj mehanizam povišenja otpornosti nije u potpunosti istražen. Enqvist [15] je usporedbom odgovora na koroziju tvrdih metala Ni-Co i Co kao matricom u alkalijskoj otopini došao do zaključka da je pasivni sloj što ga tvori Ni vrlo gust dok je Co sloj vrlo porozan i samim time ne pruža adekvatnu zaštitu površine tvrdog metala.

WC se ponaša kao katoda dok se Co ponaša kao anoda. Tijekom anodne polarizacije, razvijaju se razni oksidni slojevi na promatranj WC-Co površini. W tvori sloj WO_3 , dok Co oksidira u CoO , formirajući unutrašnji sloj i $Co_{3-x}O_4$ kao vanjski sloj. Anodna polarizacija Co u alkalijskim medijima stvara kompleksne oksidne filmove na metalnoj površini sačinjavajući različite okside koji se formiraju na različitim područjima potencijala [11].

Ghadahari [16] je utvrdio da brzina korozije matrice ovisi o njoj gustoći, koja je određena veličinom karbidnog zrna i količinom Co. Ustanovljeno je i da brzina korozije raste sa povećanjem udjela Co. Human [17] je ustanovio da povećanjem udjela Co raste i gustoća korozijske struje, kako je grafički prikazano na slici 13, ali nije uočio utjecaj korozijskih i pasivacijskih potencijala.



Slika 13. Promjena gustoće struje j_{corr} ovisno o udjelu Co [12]

U literaturi se nalaze kontradiktorna razmišljanja znanstvenika stoga je teško definirat odgovarajući mehanizam korozije. Brojni autori objašnjavaju da brzina korozije ovisi o koncentraciji i temperaturi korozivnog fluida, vremenu izlaganja a ponajviše o pH vrijednosti fluida. Uslijed heterogene mikrostrukture i sastava matrice, točan mehanizam korozije WC-Co tvrdih metala je vrlo kompleksan i još nije istražen u potpunosti. Danas su razvijeni razni modeli kojima se olakšava razumijevanje korozijskog mehanizama kako kod tvrdih metala tako i kod ostalih materijala.

4. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA

Primjenom raznih elektrokemijskih mjernih tehnika omogućeno je određivanje intenziteta korozije kao i sama priroda procesa korozije. Koriste se tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike, engl. direct current technics) i tehnike sa izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. alternating current technics).

4.1. Ekvivalentna masa materijala

Ekvivalentna masa se može definirati kao masa metala u gramima koja će oksidirati prolaskom električnog naboja od 1 F. Izračun ekvivalentne mase višekomponentnih sustava je kompleksan zato što se proces oksidacije ne javlja selektivno na svakoj komponenti zbog različite vrijednosti valencija. Stoga je za izračun ekvivalentne mase potrebno odabrati adekvatan pristup i definirati potrebne parametre za svaku komponentu zasebno [18]. Jedna od jednažbi za izračun ekvivalentne mase višekomponentnih materijala dana je izrazom (4.1):

$$\text{Ekvivalentna masa (EW)} = \sum_{i=1} \frac{f_i \cdot A_r}{n_i} \quad (g) \quad (4.1)$$

gdje je:

- f_i - udio i-tog elementa u višekomponentnom sustavu
- A_r - atomska masa i-tog elementa materijala
- n_i - broj otpuštenih elektrona i-tog elementa materijala

Važno je napomenuti da se za izračun ekvivalentne mase uzimaju elementi čiji je udio u promatranoj leguri veći od 1% [18]. Za W i Co broj otpuštenih elektrona iznosi 2 dok za C iznosi 4.

4.2. Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom

Kod elektrokemijskih ispitivanja istosmjernom strujom (engl. direct current – DC), koriste se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Cilj ovih mjerenja je dobivanje krivulja polarizacije struja – napon, te na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiti sliku o utjecaju korozije na ispitivani materijal u odgovarajućem mediju. Korištenjem elektrokemijskih DC – tehnika koje se osnivaju na polarizaciji, dolazi do

narušavanja sustava, što ima direktan utjecaj na promjenu stanja površine materijala i njegove okoline [19].

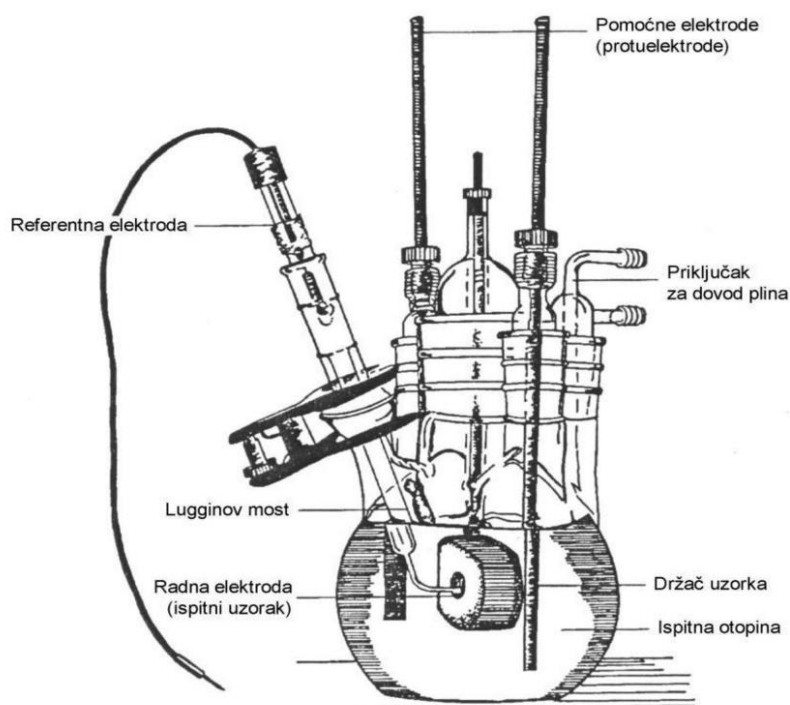
Elektrokemijska ispitivanja DC tehnikom provode se u elektrokemijskoj ćeliji koju sačinjavaju tri elektrode: radna (ispitivani materijal), referentne (zasićena kalomel elektroda, Cu/CuSO₄, Ag/AgCl ili dr.) i pomoćne elektrode (grafit, Pt ili dr.). Elektrode se spajaju na potenciostat (uređaj pomoću kojeg se kontrolira električni napon) ili galvanostata (uređaj pomoću kojeg se kontrolira tok električne struje). Danas se koriste uređaji potenciostati/galvanostati, koji sadržavaju karakteristike oba uređaja, te se iste mogu aktivirati ovisno o svrsi ispitivanja [19,20].

Radna elektroda je ispitni uzorak, najčešće u obliku valjka promjera Ø16 dok je u elektrolitu izložena površina od 1 cm².

Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već služi za mjerenje potencijala radne elektrode. Najčešće se u laboratorijskim uvjetima koristi zasićena kalomel elektroda (skraćeno ZKE), standardnog elektrodnog potencijala +0,242 V u odnosu na vodikovu elektrodu. Nije direktno uronjena u ispitni medij, već se približava radnoj elektrodi pomoću *Lugginovog mosta*. Lugginov most je izrađen od stakla ili plastike i ispunjen je ispitnim medijem. Osim što drži referentnu elektrodu služi da bi smanjio otpor elektrolita, dok bi udaljenost njegova kraja od površine radne elektrode trebala iznositi minimalno 1 mm [19].

Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozijski postojanog materijala vrlo dobre vodljivosti i najčešće je to grafit (zbog niže cijene u odnosu na Pt). U strujnom krugu se nalaze dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda [19,20].

Ispitna ćelija sa elektrodama prikazana je na slici 14.



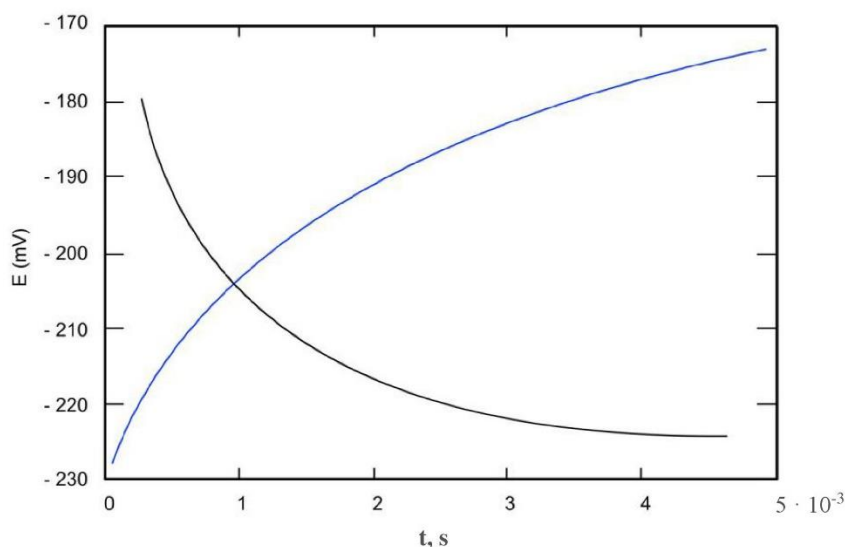
Slika 14. Ispitna ćelija za elektrokemijsko ispitivanje [20]

Elektrokemijske metode korozijskih mjerenja mogu se podijeliti na sljedeće skupine:

- bez vanjskog izvora struje:
 - mjerenje korozijskog potencijala E_{corr}
- s vanjskim izvorom struje
 - mjerenje polarizacijskog otpora R_p
 - Tafelova ekstrapolacija, katodna i anodna polarizacija, brzina korozije v_{corr} [20]

4.2.1. Elektropotencijal korozije (potencijal otvorenog kruga) E_{corr}

Za potrebe polarizacijskog mjerenja potrebno je stabilizirati sustav metal-elektrolit. Postupak stabilizacije je relativno jednostavan, a sastoji se od uranjanja radne elektrode u elektrolit, puštanjem električnog kruga između radne i protuelektrode otvorenim dok se razlika potencijala između referentne i radne elektrode prati kao funkcija vremena [19]. Dobivene krivulje u dijagramu $E-t$ mogu izgledati kao na slici 15, a ovise o vrsti materijala radne elektrode koji se ispituje.



Slika 15. Određivanje elektropotencijala E_{corr} [20]

Stacionarno stanje uspostavlja se nakon nekog određenog vremena na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{corr} . Isto tako se na površini uspostavlja stacionarno stanje, jer su anodna struja otapanja i katodna struja redukcije istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{\text{corr}}$) [20]. Podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog materijala u ispitnom mediju, moguće je dobiti praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga, što znači da:

- pozitivne vrijednosti E_{ok} ukazuju na stabilnost radne elektrode (imunost uzorka u ispitnom elektrolitu),
- negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost na površini radne elektrode odnosno otapanje materijala (korozijsku)
- ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije površine radne elektrode pasivnim filmom

4.2.2. Metoda linearne polarizacije - određivanje polarizacijskog otpora R_p

Metoda linearne polarizacije, odnosno određivanje polarizacijskog otpora, se zasniva na potenciodinamičkoj polarizaciji. Polarizira se u užem području potencijala otvorenog kruga od -20 do 20 mV brzinom polarizacije od $0,199 \text{ mV s}^{-1}$. Ova je metoda ujedno i nedestruktivna što znači da ne dolazi do razaranja površine ispitivanog uzorka u elektrolitu [20,21].

Polarizacijski otpor (R_p) definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (ispitni materijal) u drugu (elektrolit) i obratno.

Prema Mansfeldu, odnos struje i potencijala u blizini korozijskog potencijala je linearan, te se vrijednost polarizacijskog otpora, R_p , određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi (4.2):

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E}{\Delta j_{corr}} \quad (4.2)$$

gdje je:

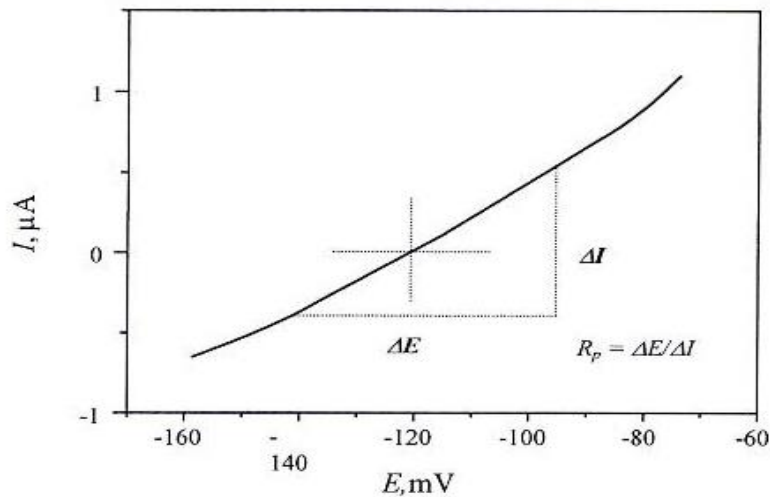
R_p – polarizacijski otpor, $k\Omega \text{ cm}^2$

S – površina radne elektrode, cm^2

E – potencijal, mV

I – jakost struje, A

Postupak određivanja polarizacijskog otpora za vrijednost potencijala u blizini korozijskog potencijala prikazan je na slici 16.



Slika 16. Određivanje polarizacijskog otpora R_p prema Mansfeldu [21]

Veće vrijednosti polarizacijskog otpora upućuju na veću otpornost ispitnog uzorka u elektrolitu u kojem se nalazi.

4.2.3. Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na *Butler – Volmerovoj* jednačbi (4.3) koja je temeljna jednačba elektrokemijske kinetike i njome se opisuje ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se zbivaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom [19,20].

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (4.3)$$

gdje je: j – gustoća struje, A/cm²

j_0 – gustoća struje izmjene, A/cm²

F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4$ C/mol

R – opća plinska konstanta, $R = 8,314$ J/Kmol

η – prenapon, $\eta = E - E_0$ mV

T – termodinamička temperatura, K

z – broj elektrona

α – koeficijent prijenosa (može poprimiti vrijednost od 0 do 1)

Reakcija redukcije se usporava povećanjem prenapona, dok se reakcija oksidacije ubrzava. Kada je prenapon toliko velik da se struja redukcije može zanemariti, *Butler – Volmerova* jednačba ima sljedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (4.4)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \frac{-2,303 RT}{zF(1 - \alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303 RT}{zF(1 - \alpha)} \log j \quad (4.5)$$

Dobivena jednačba u konačnici glasi:

$$\eta = a + b \cdot \log j - \text{Tafelova jednačba} \quad (4.6)$$

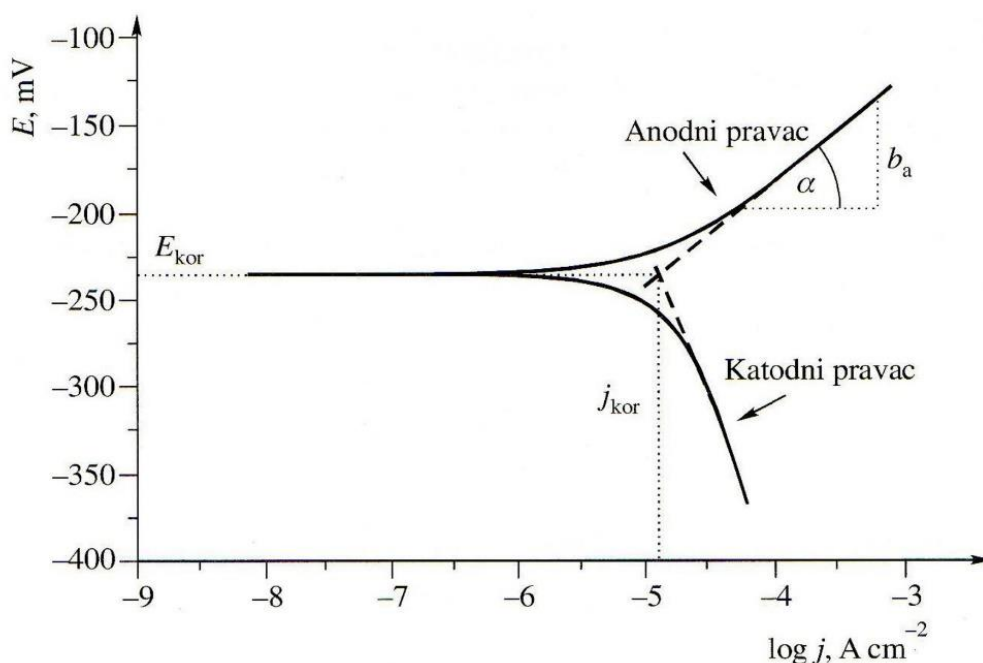
gdje parametri:

$$a_a = \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 \quad b_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (4.7)$$

$$a_c = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad b_c = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (4.8)$$

predstavljaju nagib (a_a i a_c) i odsječak (b_a i b_c) anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca. Tafelova metoda je zapravo grafička metoda određivanja korozijskih parametara. Princip je takav da se rezultati dobiveni katodnom i anodnom polarizacijom u širokom području potencijala ($E = E_{\text{kor}} \pm 250$ mV) prikažu u polulogaritmaskom obliku gdje je na osi x logaritam gustoće struje, a na osi y potencijal. Linearni dijelovi anodnih i katodnih Tafelovih pravaca se ekstrapoliraju te se u njihovom sjecištu određuju vrijednosti korozijskog potencijala E_{kor} , i gustoće struje j_{kor} , a iz tangensa kuta, koji svaki od pravaca zatvara s apscisom, nagibi katodnih i anodnih pravaca koji se koriste u daljnjem proračunu [20,21].

Na slici 17 je prikazan princip Tafelove ekstrapolacije i način određivanja navedenih vrijednosti parametara.



Slika 17. Princip Tafelove ekstrapolacije [20]

4.3. Elektrokemijska ispitivanja izmjeničnom strujom

Pri uporabi elektrokemijskih polarizacijskih DC tehnika dolazi do narušavanja sustava, što znači da dolazi do promjene stanja površine elektrode i njezine okoline. Kod elektrokemijskih ispitivanja izmjeničnom strujom (engl. alternating current – AC), ne dolazi do narušavanja sustava, stoga se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije [20].

4.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5 – 10 mV) te širokog opsega frekvencija (1 mHz – 1 MHz). Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije.

Impedancija je složeni otpor koji se sastoji od induktivnog i kapacitivnog otpora koji ovise o frekvenciji pa, prema tome, i sama impedancija ovisi o njoj. Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija f jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule [21], a potencijal se određuje na temelju matematičkog izraza:

$$E = I \cdot Z \quad (4.9)$$

gdje je Z , Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

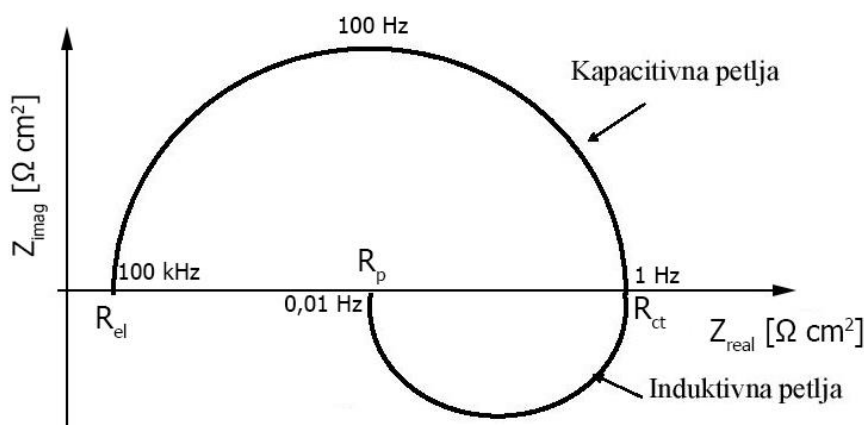
Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom dobivaju se sljedeći podaci:

- realna komponenta potencijala, E'
- imaginarna komponenta potencijala, E''
- realna komponenta struje, I'
- imaginarna komponenta struje, I''

Iz dobivenih podataka izračunava se fazni kut i ukupna impedancija za svaku primijenjenu frekvenciju, kao i druge impedancijske ovisnosti. Podaci se prikazuju grafički u različitim oblicima, a najčešći prikaz rezultata EIS-a je Nyquistovim i Bodeovim dijagramima [20,21].

4.3.1.1. Nyquistov prikaz

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag} , u odnosu na realnu komponentu Z_{real} , za svaku pobudnu frekvenciju. Nyquistov dijagram se sastoji od kapacitivne i induktivne petlje. Pri najvišim frekvencijama dominira otpor elektrolita, R_{el} , pri srednjim otpor prijenosa naboja (engl. *charge transfer resistance*), R_{ct} , a pri najnižim polarizacijski otpor R_p [22]. Na slici 18 je prikazan Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



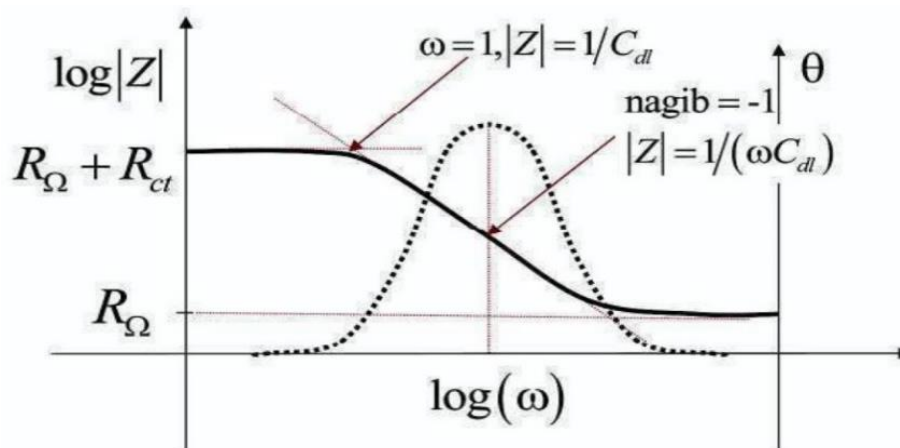
Slika 18. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [22]

4.3.1.2. Bodeov prikaz

Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskih spektara koji daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $\log|Z|$ i faznog kuta φ o logaritmu frekvencije f . Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor R_p , a pri višim frekvencijama otpor elektrolita R_{el} , dok fazni kut svoj maksimum postiže pri srednjim vrijednostima frekvencije. Također, kod srednjih vrijednosti frekvencija, krivulja ima oblik pravca s nagibom -1 [21,22].

Bodeov dijagram je dobra nadopuna Nyquistovom i koristan je u slučaju velike disperzije točaka kada je otežano prilagođavanje eksperimentalnim podacima Nyquistovog polukruga.

Na slici 19 je prikazan Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



Slika 19. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [20]

Ekstrapolacijom pravca $\log |Z|$ pri $\omega=1$ gdje $\log(\omega)$ teži u 0 dobivamo vrijednost kapaciteta dvosloja C_{dl} pomoću jednadžbe:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (4.10)$$

Iz rezultata dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se dobiti korisne informacije o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava kao otpor elektrolita, polarizacijski otpor, otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit, kapacitet dvosloja koji daje informacije o fenomenima adsorpcije ili desorpcije, debljini dvosloja i sl [22].

4.3.2. Elementi ekvivalentnih električnih krugova

Elektrokemijska ćelija se može prikazati električnim modelom. Elektrokemijska reakcija koja se odvija na elektrodnoj površini analogna je električnom krugu koji se sastoji od kombinacije elemenata poput otpornika, kondenzatora i zavojnice (najčešće) i samim time se omogućuje da se teorija AC kruga može iskoristiti za karakterizaciju elektrokemijskog sustava [22]. Jednom kada se odabere određeni model mogu se povezati fizikalna i/ili kemijska svojstva sustava s elementima električnog kruga i tako izvući numeričke vrijednosti usklađivanjem izmjerenih podataka s modelom kruga. Tako se brzina korozije može izračunati iz polarizacijskog otpora ili iz otpora prijenosa naboja. Iz kapaciteta filmova koji se formiraju na površini elektrode može

se odrediti njihova karakterizacija apsorpcije/desorpcije. Ipak, dobru interpretaciju podataka nije jednostavno provest stoga je potrebno određeno iskustvo u mjerenjima.

Najčešći elementi ekvivalentnog kruga su:

Otpornik, (R)

Impedancija otpornika uopće nema imaginarne komponente. Fazni pomak je 0° , dok je struja u fazi s potencijalom. Struja i impedancija su neovisne o frekvenciji.

Kondenzator, (C)

Impedancija kondenzatora nema realne komponente. Njegova imaginarna komponenta funkcija je kapaciteta i frekvencije. Struja kroz kondenzator uvijek je 90° van faze u odnosu na potencijal kroz njega, što znači da struja prethodi potencijalu.




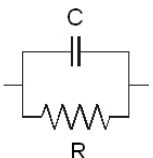
Zbog toga što se impedancija kondenzatora mijenja obrnuto proporcionalno s frekvencijom, na visokim se frekvencijama kondenzator ponaša kao zatvoreni krug tj. impedancija mu teži ka 0. Dok se kod niskih frekvencija kondenzator ponaša kao otvoreni krug i impedancija mu tada teži u beskonačnost.

Zavojnica, (L)

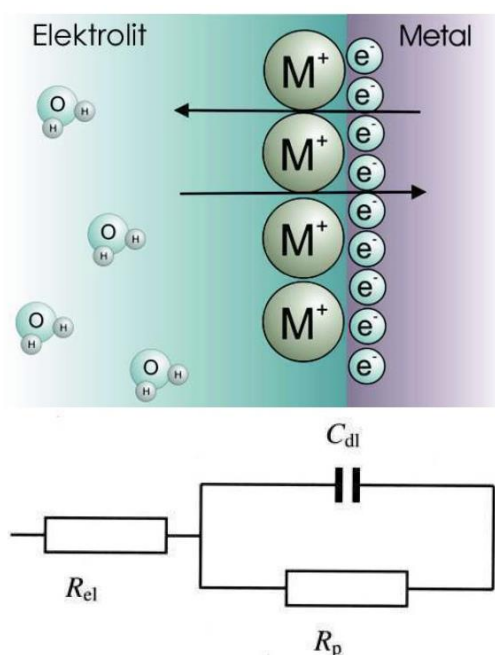
Kao i u kondenzatoru, struja kroz zavojnicu je uvijek pod 90° van faze s padom napona kroz nju. Fazni pomak je suprotnog smjera i struja zaostaje za potencijalom. Kako frekvencija raste, impedancija zavojnice raste [22].

U tablici 1 su prikazane impedancijske jednadžbe nekih od elemenata električnog kruga.

Tablica 1. Impedancijske jednadžbe za elemente električnog kruga [22]

Element električnog kruga	Impedancijska jednadžba
	$Z = R + 0j$
	$Z = 0 - j/\omega C$
	$Z = 0 + j\omega L$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} + \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Svako mjerenje je potrebno aproksimirati odgovarajućim ekvivalentnim električnim krugom. Primjer jednostavne elektrokemijske ćelije je Randlesov krug za anodno polariziranu elektrodu. Komponente Randlesovog kruga lako se mogu povezati s poznatim fizikalnim pojavama poput adsorpcije ili formiranja filma. Randlesova ćelija se sastoji od R_{el} (otpora elektrolita ili nekompensiranog otpora elektrolita između radne i referentne elektrode), R_p (polarizacijskog otpora ili otpora prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit) i C_{dl} (kapaciteta dvosloja na toj granici faza) [20,22]. Shema Randlesovog kruga sa električnim komponentama prikazana je na slici 20.



Slika 20. Randlesov krug [20]

Prema tablici 1 ukupna impedancija za Randlesov krug iznosi:

$$Z_{uk} = Z_{el} + Z_p = Z_{el} + Z'_p - Z''_p = R_{el} + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} + \frac{\omega C R_p^2}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} \quad (4.11)$$

Ako je polarizacijski ili otpor prijenosu naboja poznat, može se izračunati brzina odvijanja elektrokemijske reakcije [23,24]. Mjerenje kapaciteta dvosloja daje informacije o pojavama adsorpcije ili desorpcije. U nekim sustavima, C_{dl} ne predstavlja kapacitet dvosloja, već može predstavljati stupanj formiranja filma ili prekrivenost elektrodne površine organskim prevlakama.

5. EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA I ANALIZA REZULTATA MJERENJA

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su elektrokemijska korozijska ispitivanja na 8 uzoraka nanostrukturiranih WC-Co tvrdih metala konsolidiranih različitim postupcima metalurgije praha u različitim medijima i različitim masenih udjela konstituenata. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Elektrokemijskim tehnikama su određeni korozijski parametri uzoraka. DC tehnikama su određeni: korozijski potencijal (E_{corr}), gustoća korozijske struje (j_{corr}) i polarizacijski otpor (R_p) dok su AC tehnikom, točnije EIS-om, određeni ekvivalentni električni krugovi koji najbolje opisuju stanje i pojave na površini radne elektrode u ispitnom elektrolitu. Ispitivanja su provedena u 3,5%-tnoj NaCl otopini pri sobnoj temperaturi.

5.1. Karakteristike uzoraka

U postupku konsolidacije tvrdih metala prvi je korak odabir odgovarajućeg materijala karbida i matrice. Za polazne prahove je odabran novorazvijeni nano prah volfram karbida WC proizvođača: H.C. Starcka, Njemačka, dok je za materijal matrice odabran prah kobalta Co, proizvođača: Umicore, Kanada [7]. Karakteristike odabranih prahova dane su u tablici 2.

Tablica 2. Karakteristike odabranih nanoprahova [7]

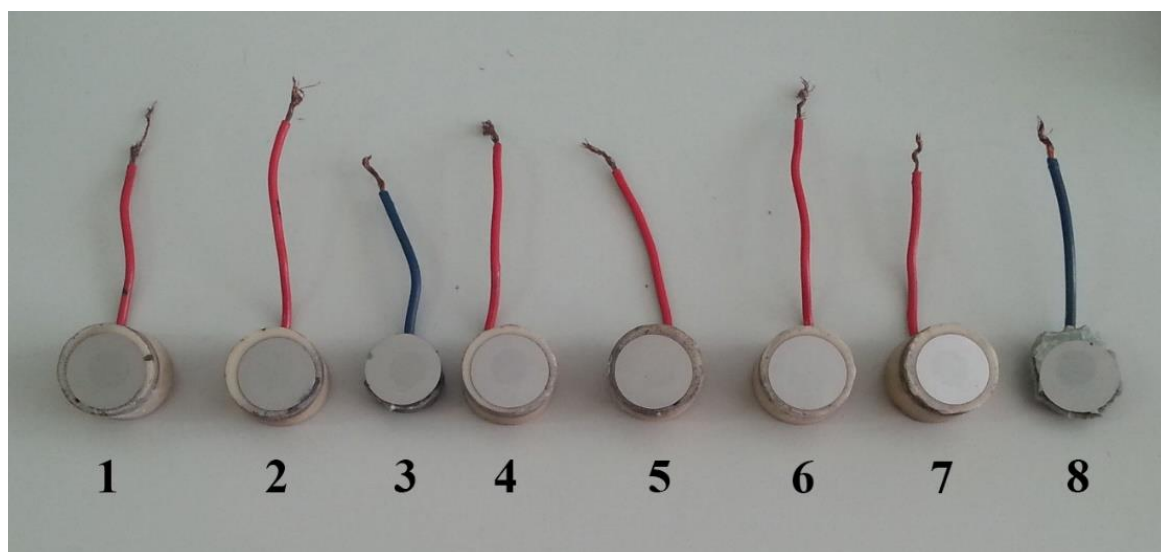
<i>Oznaka praha</i>	<i>Veličina zrna, nm</i>	<i>Specifična površina, m²/g</i>	<i>Inhibitori rasta zrna, %</i>
<i>WC DN 2-5/1</i>	150	2,57	0,26% VC, 0,45% Cr ₃ C ₂
<i>WC DN 2-5/2</i>	150	2,59	0,27% VC
<i>WC DN 4-0</i>	95	3,92	0,41% VC, 0,80 Cr ₃ C ₂
<i>Co</i>	210	2,96	-

Konsolidacija uzoraka provedena je sinter-HIP postupkom u Fraunhofer Institutu IKTS, Dresden, Njemačka u peći oznake DS2 Ofen i postupkom sinteriranja u atmosferi vodika u tvrtci Alfa tim d.o.o., Hrvatska. Sinter-HIP postupak sastoji od sinteriranja u vakuumu i toplog izostatičkog prešanja u jednom ciklusu, a prethodile su mu operacije mljevenja u svrhu homogenizacije praha, sušenja, granuliranja i jednoosnog kompaktiranja u kalupu. Sinteriranje u vakuumu u trajanju od 30 minuta provedeno je na temperaturama iznad eutektičke, a naknadno toplo izostatičko prešanje provedeno je pri tlaku od 80 bara. Postupak izrade uzoraka sinteriranjem u atmosferi vodika sastojao se od operacija mljevenja, sušenja, parafiniranja,

granuliranja, kompaktiranja, predsinteriranja te u konačnici sinteriranja u protočnoj peći u atmosferi vodika [7].

5.2. Priprema uzoraka za elektrokemijska ispitivanja

Uzorci su za elektrokemijska ispitivanja pripremljeni u Laboratoriju za materijalografiju, FSB Zagreb. Ispitni uzorci su zaliveni u polimernu nepropusnu masu te povezani bakrenom žicom koja je u kontaktu s površinom uzorka (slika 21).



Slika 21. Ispitni uzorci od WC-Co tvrdog metala

Nakon toga uslijedilo je brušenje i fino poliranje te priprema uzoraka za ispitivanje. Izračunate su vrijednosti ekvivalentne mase i izmjerena gustoća uzoraka vaganjem ispitnih uzoraka na zraku i u tekućini Arhimedovom metodom. Karakteristike uzoraka za potrebe elektrokemijskih ispitivanja prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Karakteristike uzoraka [7]

<i>Redni broj uzorka</i>	<i>Oznaka uzorka</i>	<i>Prah</i>	<i>% Co</i>	<i>Sinteriran</i>	<i>Ekvivalentna masa, g</i>	<i>Izmjerena gustoća, g/cm³</i>
1	WC-9Co/2V	WC DN 2-5/2	9	Vodik	80,75	14,51
2	WC-6Co/4S	WC DN 4-0	6	Sinter-HIP	81,67	14,74
3	WC-6Co/1V	WC DN 2-5/1	6	Vodik	81,67	14,70
4	WC-6Co/1S	WC DN 2-5/1	6	Sinter-HIP	81,67	14,82
5	WC-9Co/2S	WC DN 2-5/2	9	Sinter-HIP	80,75	14,66
6	WC-9Co/1V	WC DN 2-5/1	9	Vodik	79,85	14,45
7	WC-6Co/4V	WC DN 4-0	6	Vodik	81,67	14,55
8	WC-9Co/1S	WC DN 2-5/1	9	Sinter-HIP	79,85	14,45

Kako je vidljivo iz tablice uzorci sadrže različite masene udjele Co. Uzorci WC-6Co/4S, WC-6Co/1V, WC-6Co/1S i WC-9Co/1V sadrže 6 %Co, dok uzorci WC-9Co/2V, WC-9Co/2S, WC-9Co/1V i WC-9Co/1S sadrže 9 %Co. Analizom mikrostrukture uočena je pojava eta karbida (η -faze) koji su najčešći mikrostrukturni defekt i negativno utječe na mehanička svojstva tvrdog metala kod uzoraka WC-6Co/4S i WC-6Co/2S. Na ostalim uzorcima analizom mikrostrukture nije uočena pojava η -faze ili bilo koje druge nepravilnosti u mikrostrukтури.

5.3. Elektrokemijska DC ispitivanja

Ispitivanja su provedena na uređaju Potenciostat/Galvanostat Model 273A EG&E, dok su parametri korozije dobiveni grafičkim i analitičkim putem pomoću programa SoftCorr III. Mjerenja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) poznatog potencijala + 0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi dok su za pomoćne elektrode korištene grafitne elektrode. Kao ispitni medij korištena je 3,5 %-tna NaCl sobne temperature.

Oprema za elektrokemijska DC ispitivanja prikazana je na slici 22.



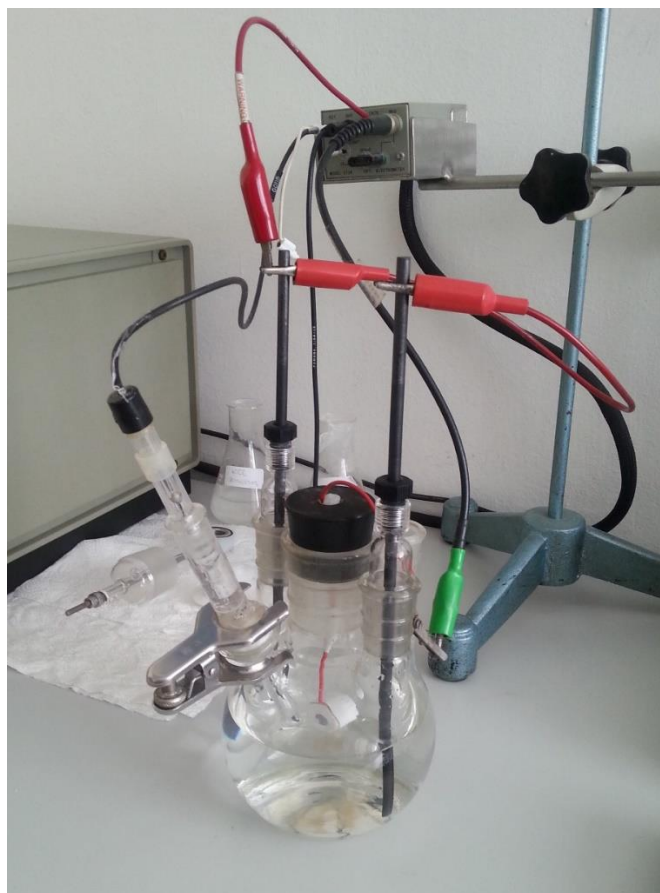
Slika 22. Ispitna oprema za elektrokemijska DC ispitivanja

Na slici 23 prikazan je Potenciostat/Galvanostat kojim su provedena DC ispitivanja.



Slika 23. Potenciostat/Galvanostat Model 273A EG&E

Ispitna ćelija sa ispitnim uzorkom prikazana je na slici 24.



Slika 24. Ispitna ćelija

Na slici 25 prikazana je radna elektroda uronjena u 3,5% NaCl pri sobnoj temperaturi.



Slika 25. Radna elektroda uronjena u 3,5% NaCl pri sobnoj temperaturi

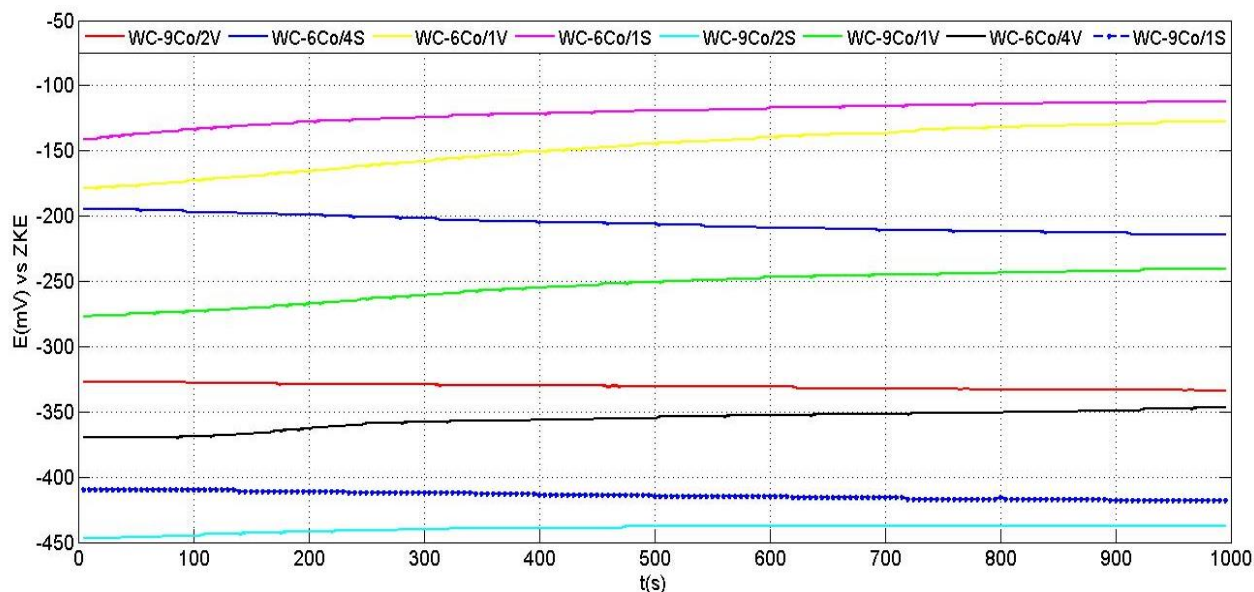
5.3.1. Određivanje korozijskog potencijala E_{corr}

Pri elektrokemijskom ispitivanju obično se mjeri vremenska promjena potencijala između elektroda galvanskog članka pomoću voltmetra kroz koji prolazi slaba električna struja. Za određivanje elektrodnog potencijala mjeri se elektromotorna sila između ispitnog uzorka i referentne elektrode poznatog i konstantnog potencijala koja služi kao etalon prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode [25,26]. Ispitivanja su provedena na osam uzoraka u svrhu određivanja korozijskog potencijala E_{corr} kao funkcije vremena pri sobnoj temperaturi. Izmjerene vrijednosti korozijskog potencijala E_{corr} vs ZKE uzoraka kreću se u rasponu kako je prikazano u tablici 4.

Tablica 4. Raspon vrijednosti korozijskog potencijala E_{corr} uzoraka

	<i>Raspon vrijednosti korozijskog potencijala E_{corr} [mV]</i>	
<i>Uzorak</i>	<i>od</i>	<i>do</i>
WC-9Co/2V	-327	-334
WC-6Co/4S	-195	-214
WC-6Co/1V	-179	-128
WC-6Co/1S	-141	-112
WC-9Co/2S	-447	-438
WC-9Co/1V	-277	-241
WC-6Co/4V	-370	-347
WC-9Co/1S	-410	-418

Na slici 26. prikazani su dijagrami korozijskog potencijala ovisno o vremenu dobiveni mjerenjem u 3,5% NaCl pri sobnoj temperaturi.



Slika 26. Dijagrami korozivnog potencijala ovisno o vremenu

Pri određivanju korozivnog potencijala E_{corr} ustanovljeno je da krivulje uzoraka WC-6Co/1V, WC-6Co/1S, WC-9Co/2S, WC-9Co/1V i WC-6Co/4V bilježe promjenu vrijednosti od negativnijih prema pozitivnijim što ukazuje da na površinama ispitnih uzoraka dolazi do pasivacije. Krivulje uzoraka WC-9Co/2V, WC-6Co/4S i WC-9Co/1S bilježe promjenu od pozitivnijih prema negativnijim vrijednostima što ukazuje na površinsku aktivnost tj. koroziju uzoraka u ispitnom elektrolitu.

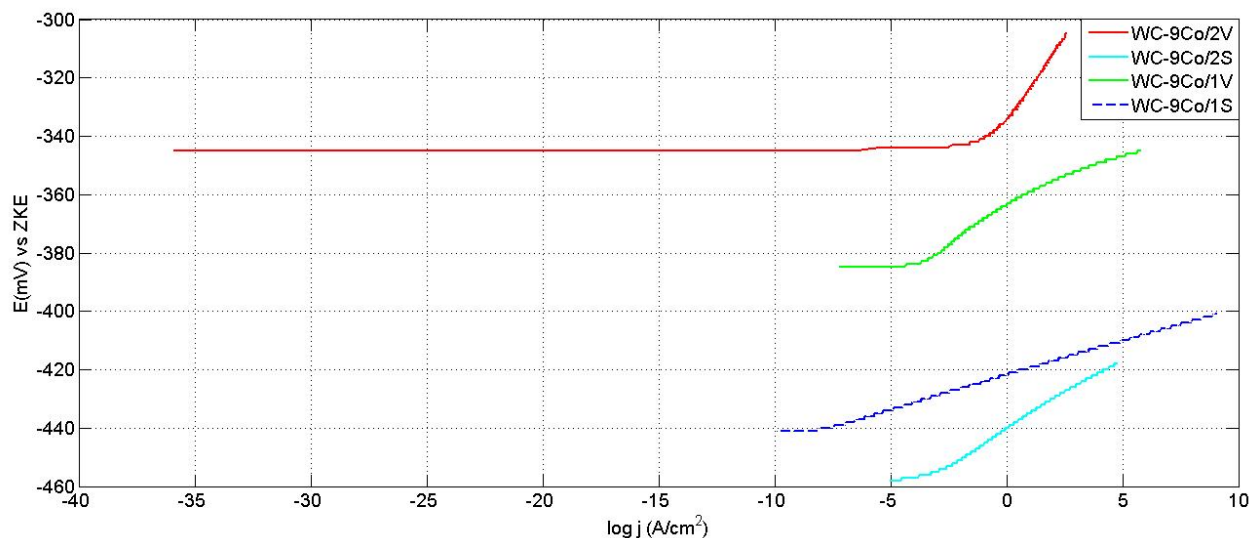
Vrijednosti korozivnog potencijala dobivene elektrokemijskim mjerenjem prikazane su u tablici 5.

5.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_p metodom linearne polarizacije

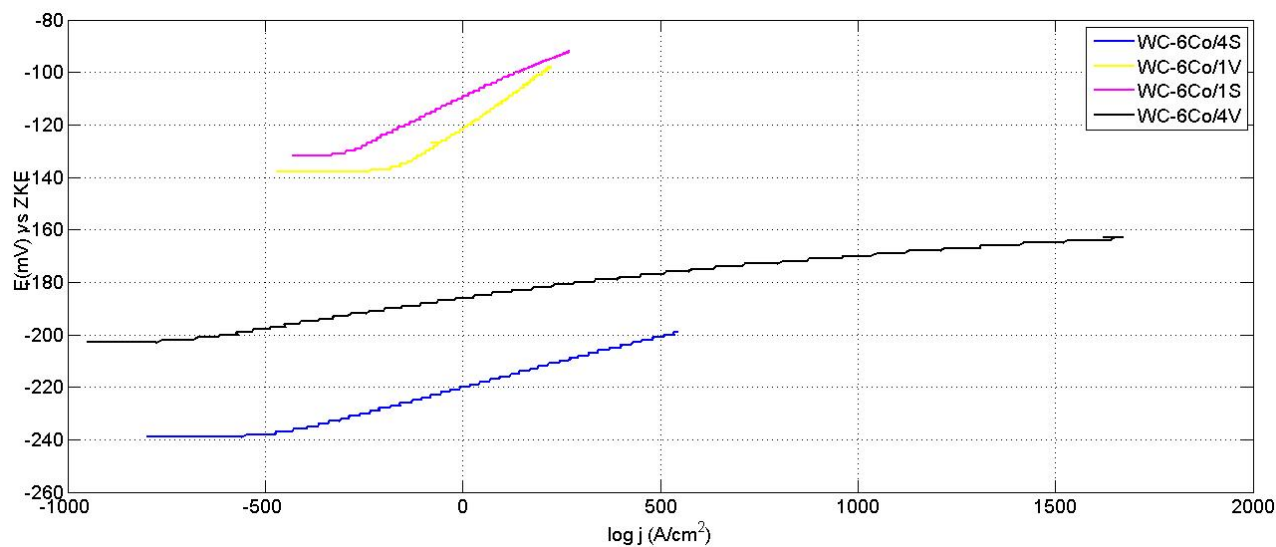
Metoda linearne polarizacije zasniva se na potenciodinamičkoj polarizaciji što znači da se polarizira u užem području potencijala u odnosu na potencijal otvorenog kruga ($\pm 0,02$ V) i to određenom brzinom polarizacije od 0,166 mV/s. Princip određivanja polarizacijskog otpora izvodi se snimanjem polarizacijske krivulje te se u blizini korozivnog potencijala, gdje je odnos struje i potencijala linearan, preko Ohmova zakona izračunava polarizacijski otpor R_p [25,26].

Zbog velike razlike u vrijednostima logaritma struje $\log I$, dijagram polarizacijskih krivulja uzoraka je, zbog bolje preglednosti, prikazan u dva dijela. Tako je na slici 27 prikazan dijagram polarizacijskih krivulja uzoraka na malom intervalu $\log I$, a većim vrijednostima potencijala

E_{corr} , dok je na slici 28 prikazan dijagram polarizacijskih krivulja uzoraka na velikom intervalu $\log I$, a manjim vrijednostima potencijala E_{corr} .



Slika 27. Dijagram polarizacijskih krivulja uzoraka na malom intervalu $\log I$ i većim vrijednostima E_{corr}



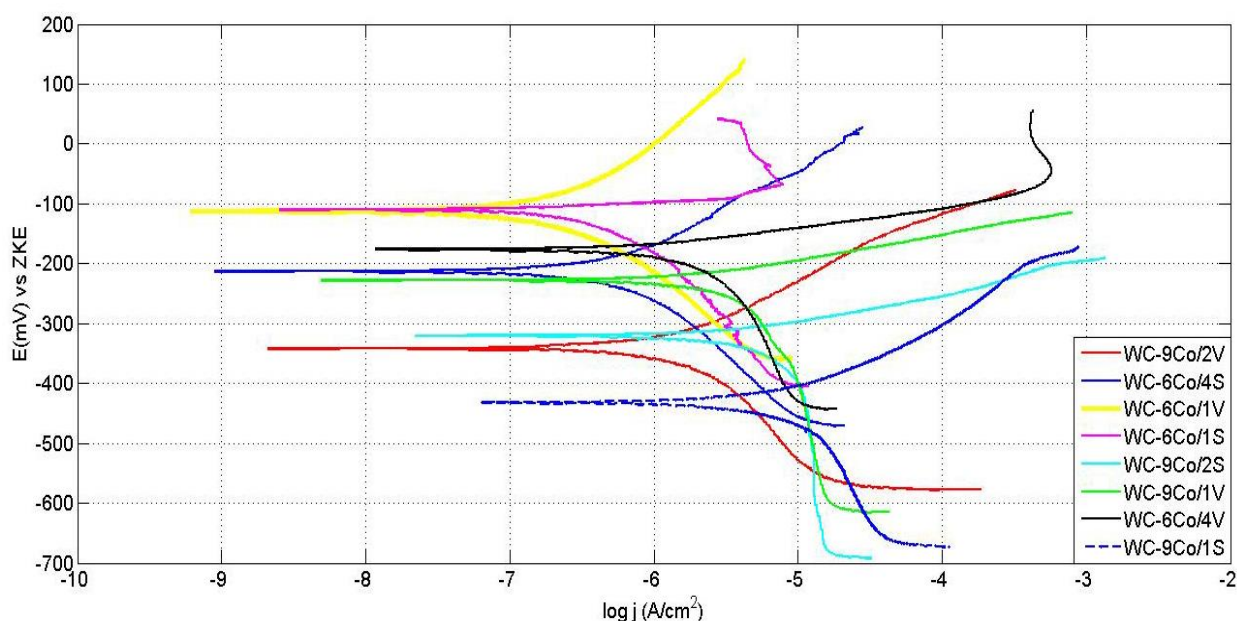
Slika 28. Dijagram polarizacijskih krivulja uzoraka na velikom intervalu $\log I$ i manjim vrijednostima E_{corr}

Rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije prikazani su u tablici 5.

5.3.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Na ispitnim uzorcima provedena je potenciodinamička polarizacija u području potencijala od -250 mV do +250 mV vs E_{corr} uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s primjenom metode

Tafelove ekstrapolacije i Faradayevih zakona. Na slici 29 prikazani su Tafelovi dijagrami uzoraka dobiveni ispitivanjem u 3,5 % NaCl pri sobnoj temperaturi [25,26]. Rezultati mjerenja Tafelovom metodom prikazani su u tablici 5.



Slika 29. Tafelovi dijagrami uzoraka dobiveni elektrokemijskim mjerenjem

Iz Tafelovih dijagrama se vidi da najbolju otpornost na koroziju pokazuju uzorci WC-6Co/1V i WC-6Co/1S dok daleko lošiju otpornost pokazuju WC-9Co/2S, WC-9Co/1V i WC-6Co/4V.

Pomoću programskog paketa SoftCorr III, dobivene su vrijednosti parametara korozije; korозиjskog potencijala E_{corr} , gustoće korозиjske struje j_{corr} , polarizacijskog otpora R_p i brzine korozije v_{corr} .

Tablica 5. Rezultati elektrokemijskih DC ispitivanja

Uzorak	T_s [°C]	E_{corr} vs ZKE [mV]	R_p [kΩ cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	j_{corr} [μA/cm ²]	v_{corr} [mm/god]
WC-9Co/2V	20±2	-334	10,26	0,1593	0,2742	2,269	0,0409
WC-6Co/4S	20±2	-214	39,72	0,2078	0,2718	1,065	0,0193
WC-6Co/1V	20±2	-128	101,1	0,226	0,2014	0,352	0,0064
WC-6Co/1S	20±2	-112	71,96	0,02752	0,1373	0,2918	0,0052
WC-9Co/2S	20±2	-438	4,939	0,0649	0,8492	7,879	0,1419
WC-9Co/1V	20±2	-241	4,658	0,05795	0,3992	3,755	0,0678
WC-6Co/4V	20±2	-347	17,55	0,0041	0,274	1,66	0,0030
WC-9Co/1S	20±2	-418	2,345	0,1707	1,018	19,31	0,3488

gdje je:

T_s temperatura okoline

E_{corr} korozijski potencijal određen prema referentnoj kalomel elektrodi poznatog potencijala od +0,242 V

R_p polarizacijski otpor

b_a nagib anodnog Tafelovog pravca

b_c nagib katodnog Tafelovog pravca

j_{corr} gustoća korozijske struje

v_{corr} brzina korozije

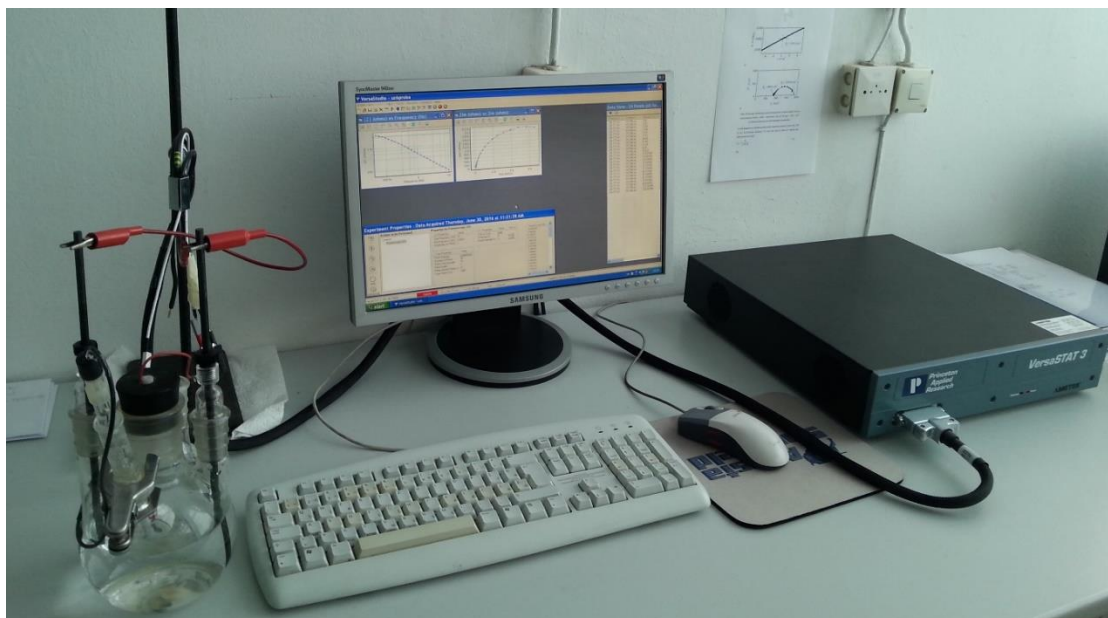
5.4. Elektrokemijska AC ispitivanja

Kod elektrokemijskih ispitivanja sa izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, stoga se prednost daje metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza.

5.4.1. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

EIS mjerenja provedena su pomoću potencioštata/galvanostata VersaSTAT 3 u Laboratoriju za zaštitu materijala, FSB, Zagreb. Kao ispitni elektrolit korištena je 3,5 %-tna NaCl otopina, dok se za potrebe mjerenja koristila ispitna ćelija kao i kod DC ispitivanja. Radna elektroda je uzorak ispitne površine 1 cm², kao referentna elektroda koristila se ZKE, a za pomoćne elektrode upotrijebljene su grafitne elektrode.

Analiza podataka odrađena je u programskom paketu VersaStudio. Na slici 30 prikazana je ispitna oprema za elektrokemijska AC ispitivanja.



Slika 30. Ispitna oprema za elektrokemijska AC ispitivanja

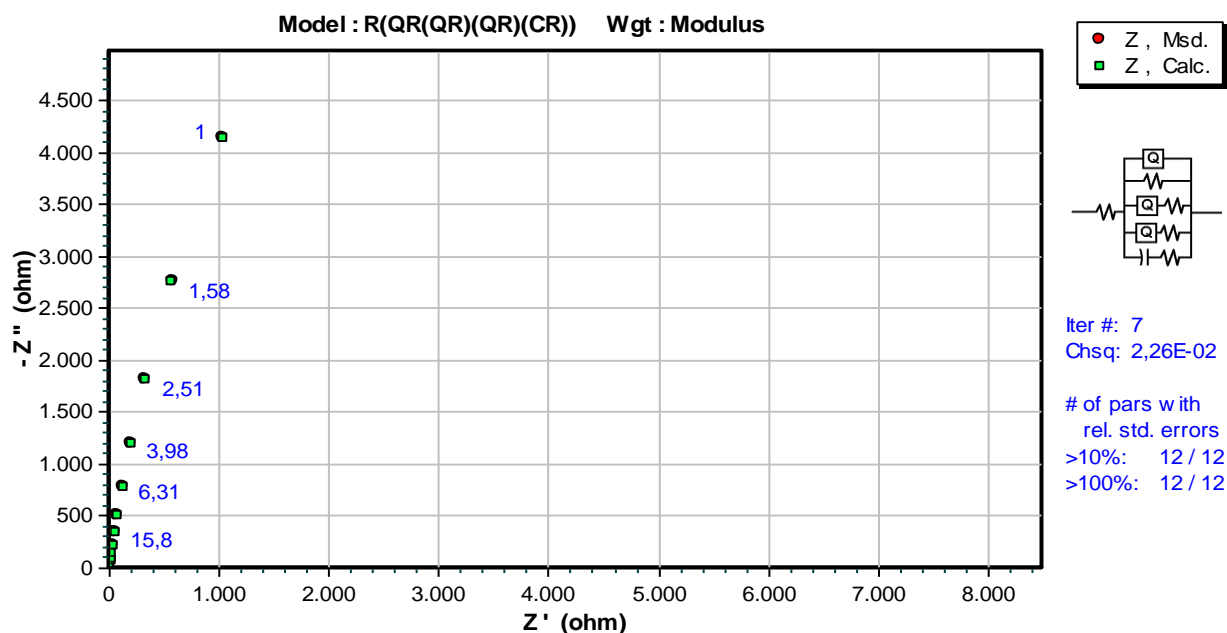
Potenciostat/galvanostat pomoću kojeg su izvršena ispitivanja AC tehnikom, prikazan je na slici 31.



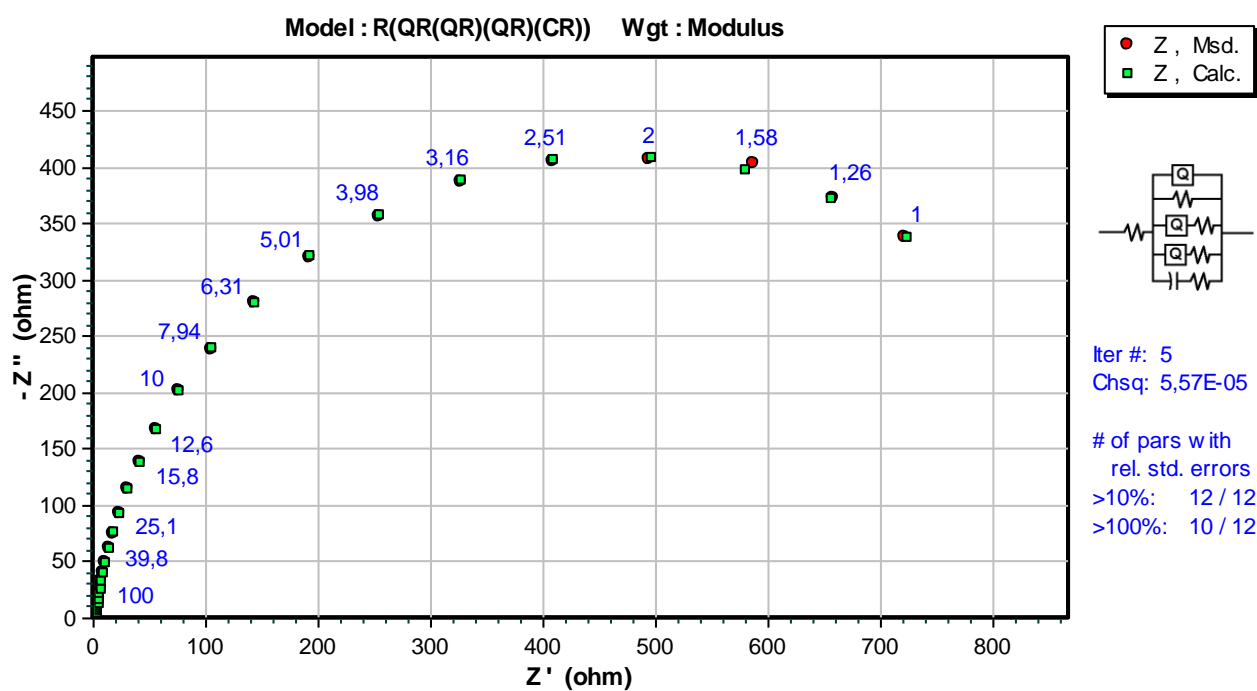
Slika 31. Potenciostat/galvanostat VersaSTAT 3

EIS ispitivanjem dobiveni su Nyquistovi dijagrami pomoću programskog paketa VersaStudio. Vrijednosti ispitanih parametara poput otpora elektrolita, polarizacijskog otpora, kapaciteta dvosloja, te ekvivalentni električni modeli uzoraka dobiveni su pomoću programskog paketa ZsimpWin. U nastavku su prikazani Nyquistovi dijagrami sa izmjenjenim i izračunatim vrijednostima, te preporučeni ekvivalentni električni krugovi svakog uzorka.

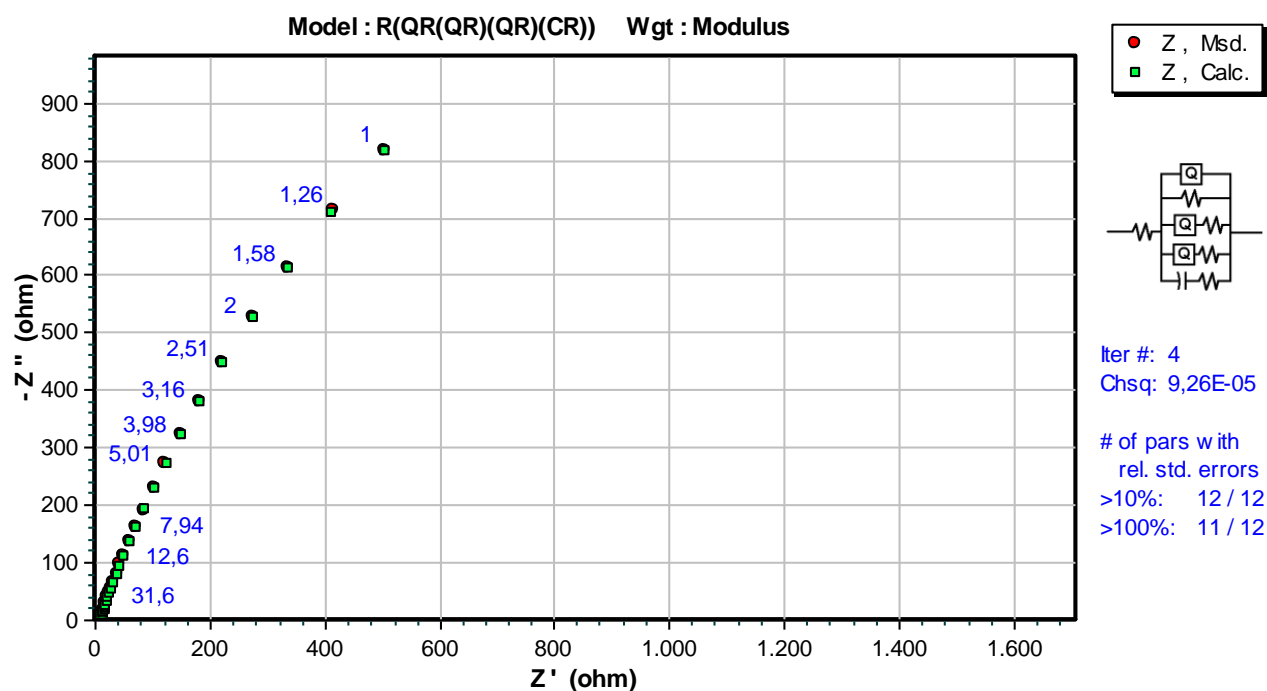
Na slikama 32-39 prikazani su Nyquistovi dijagrami ispitanih uzoraka sa izmjerenim (crvene točkice) i izračunatim (zelene točkice) vrijednostima impedancije. Na temelju usporedbe navedenih vrijednosti određen je ekvivalentan električni krug koji najbolje opisuje promjene na površini uzorka.



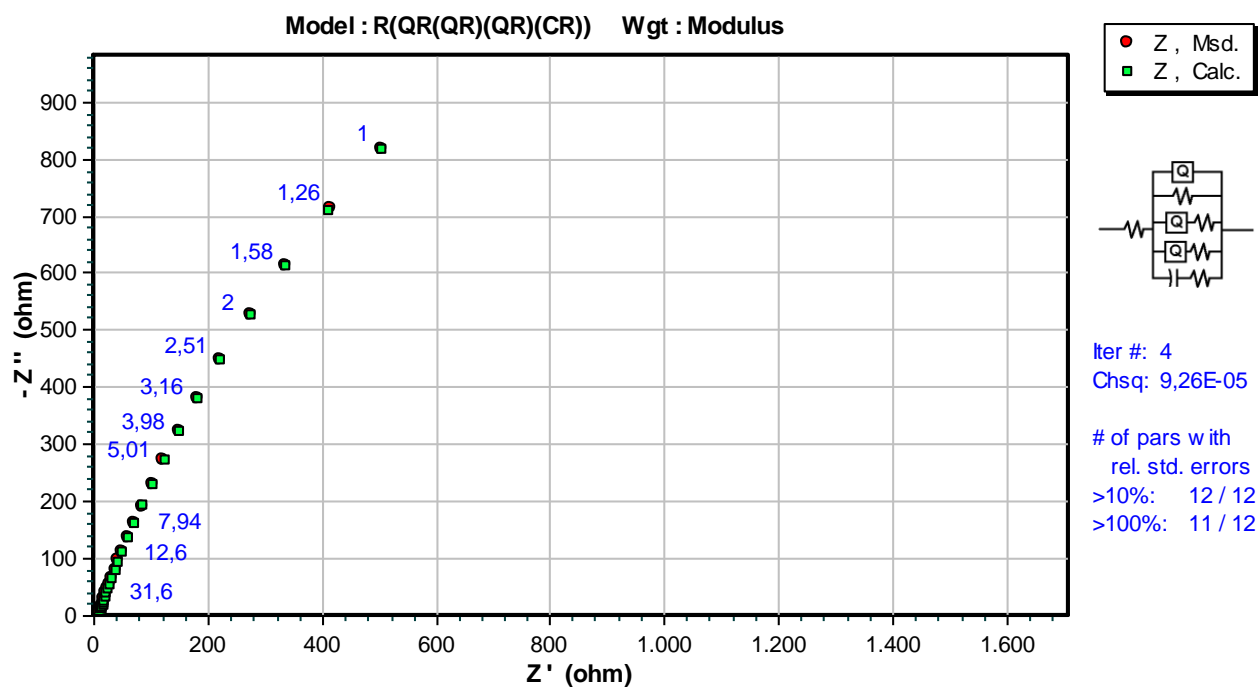
Slika 32. Nyquistov dijagram uzorka 1



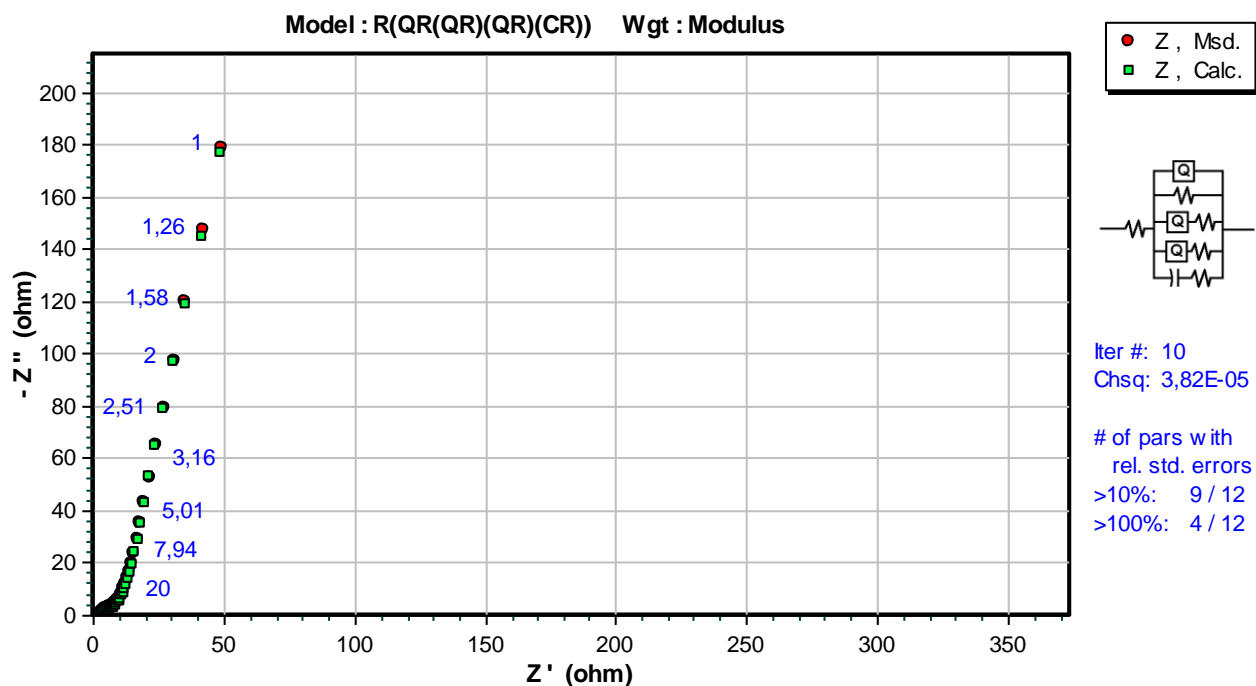
Slika 33. Nyquistov dijagram uzorka 2



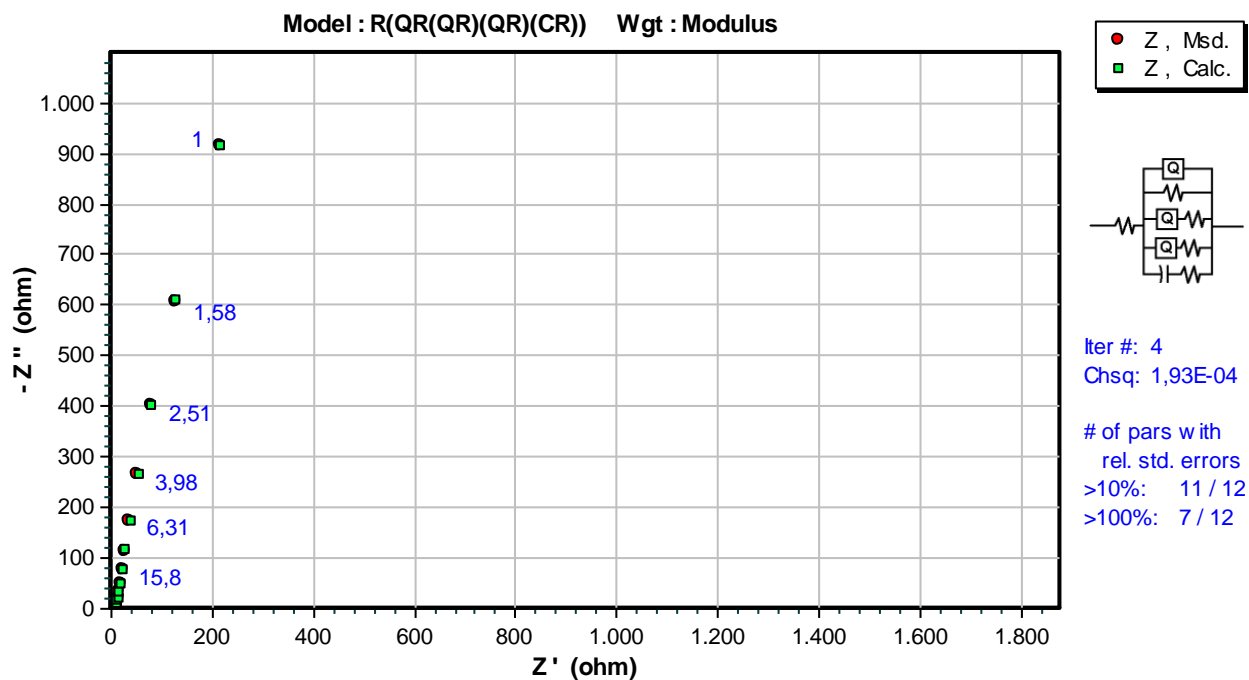
Slika 34. Nyquistov dijagram uzorka 3



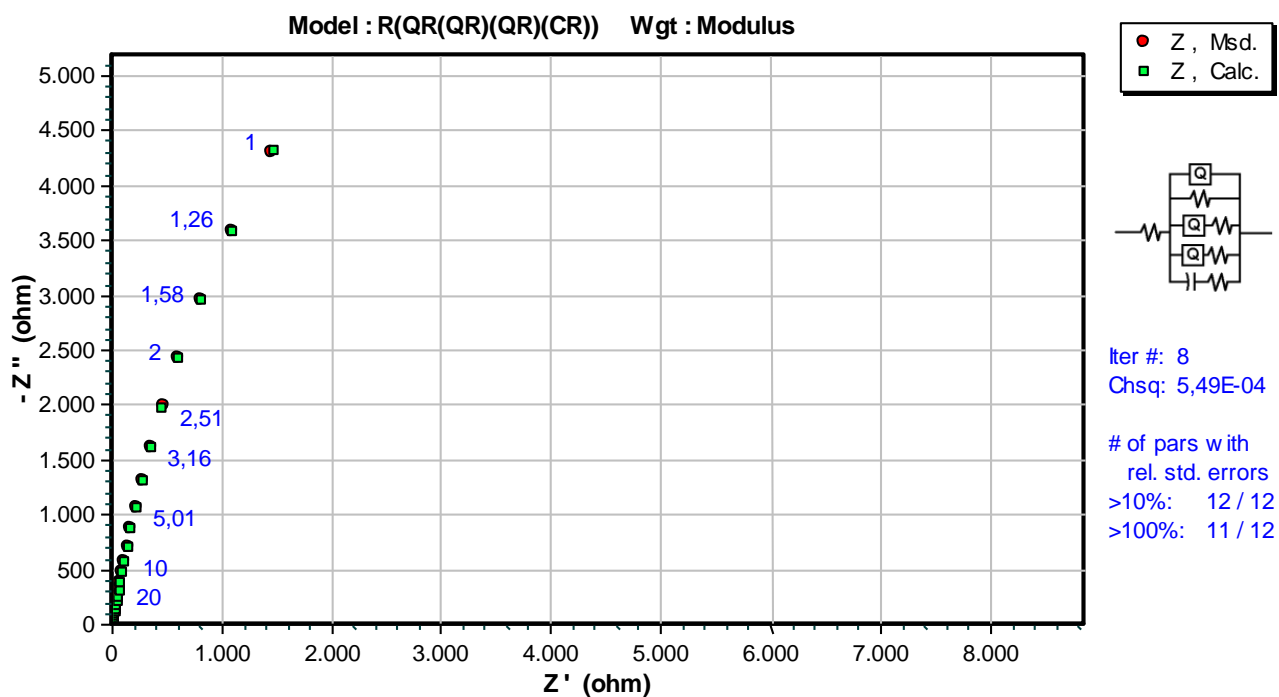
Slika 35. Nyquistov dijagram uzorka 4



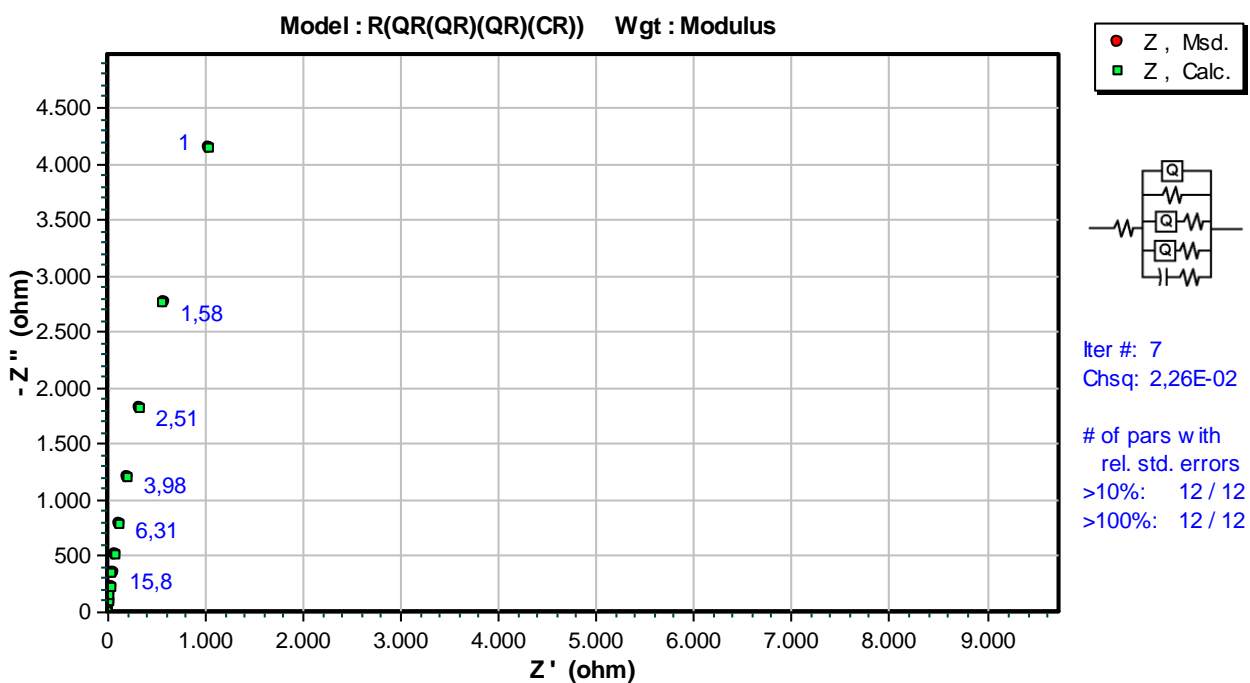
Slika 36. Nyquistov dijagram uzorka 5



Slika 37. Nyquistov dijagram uzorka 6



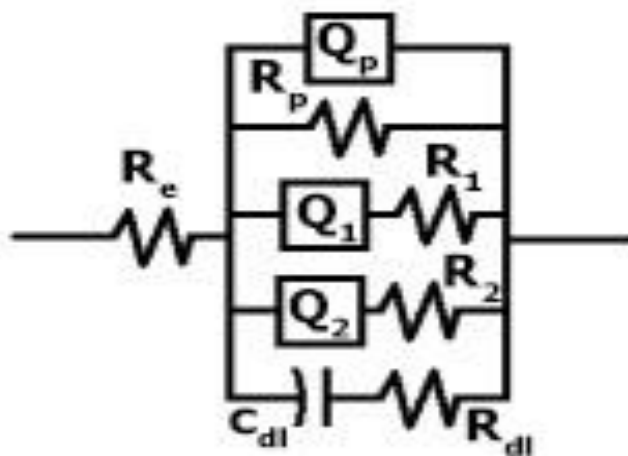
Slika 38. Nyquistov dijagram uzorka 7



Slika 39. Nyquistov dijagram uzorka 8

Nakon usporedbe izmjerenih i izračunatih vrijednosti impedancija u Nyquistovim dijagramima uzoraka određeni su modeli ekvivalentnih električnih krugova koji najbolje opisuju reakcije i promjene na površini ispitnih uzoraka u ispitnom elektrolitu. Za uzorke je odabran model tipa $R(QR(QR)(QR)(CR))$.

Na slici 40 je prikazan shematski prikaz komponenti odabranog kruga. Ovim modelom se pretpostavlja nastanak 2 oksidna porozna nevodljiva sloja na površini ispitivanih uzoraka uslijed reakcije između elektrolita i radne elektrode uslijed narinute struje.



Slika 40. Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga uzoraka

R_e je omski ili nekompenzirani otpor ispitnog elektrolita između radne i referentne elektrode u tro-elektrodnoj ćeliji. R_p je polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit. Q_p ili CPE (engl. Constant Phase Element) je modificirani fazni element koji je uveden zbog poboljšanja reprezentacije impedancije pomoću modela i ovisi o empirijskoj konstantni za određivanje ponašanja Q, n , koja predstavlja svojstva kapacitivnog sloja i kreće se u rasponu 0 do 1. Ako je $n = 0$, Q_p će se ponašati kao otpornik, a ako je $n = 1$, Q_p će se ponašati kao kondenzator. R_1 i R_2 su otpori pora u oksidnim slojevima, dok su Q_1 i Q_2 modificirani fazni elementni za prikaz impedancije u slojevima. Određivanje ponašanja Q_1 i Q_2 ostvaruje se pomoću empirijskih konstanti n_1 i n_2 . C_{dl} predstavlja kapacitet dvosloja na granici faza. U nekim slučajevima može predstavljati stupanj formiranja filma ili prekrivenost elektrodne površine organskim prevlakama. R_{dl} je otpor dvosloja međufazne granice elektroda/elektrolit [21-23].

U tablici 6 prikazani su rezultati ispitivanja provedenih EIS metodom.

Tablica 6. Rezultati ispitivanja provedeni EIS metodom

<i>Uzorak</i>	R_e (Ωcm^2)	Q_p-Y_0 ($\text{S s}^n\text{cm}^2$)	n_p	R_p (Ωcm^2)	Q_1-Y_{01} ($\text{S s}^n\text{cm}^2$)	n_1	R_1 (Ωcm^2)	Q_2-Y_{02} ($\text{S s}^n\text{cm}^2$)	n_2	R_2 (Ωcm^2)	C_{dl} (F/cm^2)	R_{dl} (Ωcm^2)
WC-9Co/2V	0,03	$8,8 \cdot 10^{-6}$	0,56	$9,52 \cdot 10^6$	0,00003	0,78	$7,89 \cdot 10^2$	$6,53 \cdot 10^{-6}$	1	341,3	$5,49 \cdot 10^{-5}$	3,97
WC-6Co/4S	0,03	$1,17 \cdot 10^{-4}$	1	$8,06 \cdot 10^6$	0,0034	0,51	$7,53 \cdot 10^2$	$1,77 \cdot 10^{-6}$	0,97	204,8	$1,14 \cdot 10^{-4}$	1,13
WC-6Co/1V	0,6	$5,03 \cdot 10^{-5}$	0,16	$1,52 \cdot 10^8$	0,00004	0,26	$3,62 \cdot 10^3$	$4,16 \cdot 10^{-5}$	0,79	193,5	$3,03 \cdot 10^{-5}$	2,56
WC-6Co/1S	0,02 4	$3,2 \cdot 10^{-6}$	0,04	$6,40 \cdot 10^6$	0,00001	0,82	$3,58 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{-6}$	1	628,6	$2,29 \cdot 10^{-5}$	2,56
WC-9Co/2S	0,00 3	$8,87 \cdot 10^{-5}$	0,86	$2,13 \cdot 10^6$	0,0004	1	47,6	$7,54 \cdot 10^{-4}$	0,71	7,112	$1,89 \cdot 10^{-4}$	74,4
WC-9Co/1V	0,00 2	$1,64 \cdot 10^{-7}$	0,99	$1,16 \cdot 10^4$	0,00002	0,79	63,4	$1,63 \cdot 10^{-4}$	0,91	12,76	$1,28 \cdot 10^{-5}$	35,44
WC-6Co/4V	16,1	$1,28 \cdot 10^{-8}$	0,98	$1,04 \cdot 10^4$	0,00015	0,88	$2,35 \cdot 10^3$	0,000026	0,92	16,4	$1,64 \cdot 10^{-5}$	10,3
WC-9Co/1S	11,1 9	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,1	$1,52 \cdot 10^6$	0,00016	0,7	$1,03 \cdot 10^2$	0,000013	0,9	80,46	$4,22 \cdot 10^{-5}$	0,15

EIS mjerenjima ustanovljeno je da uzorci WC-9Co/2V, WC-6Co/4S, WC-6Co/1V i WC-6Co/1S imaju i do nekoliko puta veću vrijednost polarizacijskog otpora od ostalih uzoraka što upućuje da će ti uzorci biti otporniji u ispitnom elektrolitu što je u skladu s rezultatima dobivenim DC tehnikama linearnom polarizacijom. Također, može se vidjeti da uzorci WC-9Co/2S, WC-9Co/1V, WC-6Co/4V i WC-9Co/1S imaju male vrijednosti otpora pora u slojevima što ukazuje da elektrolit penetrira između pora pojedinog sloja što pridonosi bržem otapanju površine uzoraka.

6. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog istraživanja može se zaključiti da veću otpornost koroziji pokazuju uzorci s manjim udjelom kobalta. Uzorci s manjim udjelom Co kod kojih su brzine korozije i gustoće korozijske struje izuzetno male nisu u potpunosti postojani u otopini pH vrijednosti 7. Do korozije WC-Co tvrdih metala u neutralnom i kiselom mediju dolazi zbog otapanja Co. NaCl pH vrijednosti 7 predstavlja neutralni medij i uzrokuje veće otapanje Co uzoraka WC-9Co/2V, WC-9Co/2S, i WC-9Co/1V sa 9 %Co u odnosu na ostale uzorke sa 6 %Co. Najveću otpornost na koroziju u ispitnom elektrolitu pokazao je uzorak WC-6Co/1V sinteriran u atmosferi vodika dok je daleko najmanju otpornost pokazao uzorak WC-9Co/1S sinteriran HIP-postupkom. Sukladno navedenom možemo zaključiti da postupak sinteriranja utječe na korozijsku postojanost uzoraka. Uzorci sinterirani u atmosferi vodika su pokazali bolju otpornost na koroziju u odnosu na one dobivene sinter – HIP postupkom.

Kod uzoraka WC-6Co/4S i WC-6Co/1S veća otpornost na koroziju može se objasniti prisutnošću η -faze i manjim udjelom Co. Za pretpostaviti je da η -faza pospješuje stvaranje pasivnog sloja na površini čime se smanjuje tendencija otapanja uzoraka WC-6Co/4S i WC-6Co/1S u odnosu na ostale uzorke te povećava postojanost oksida stvarajući sa istima pasivni sloj na površini.

Na temelju rezultata dobivenih određivanjem impedancije uzoraka i električnog modela može se zaključiti da se na površinama uzoraka stvaraju dva porozna sloja. Slojevi mogu biti na bazi WC-oksida, WC-Co oksida i Co oksida poput $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{O}_3$. Zbog velikog broja pora u slojevima kod uzorka sa 9 %Co oksidi nisu postojani u elektrolitu, dok su kod uzoraka sa 6 %Co pore manjih dimenzija i nije toliko izražena reakcija sa elektrolitom što se vidi iz dobivenih vrijednosti otpora pora i elektrolita.

LITERATURA

- [1] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [2] Demester, I.: Keramički alatni materijali, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [3] <http://corun.rs> dostupno (12.6.2016.)
- [4] <http://www.kltcarbideusa.com/#tungsten-carbide/c1iah> dostupno (12.6.2016.)
- [5] Zhengui, Y., Jacob, J., Stiglich and Sudarshan, T. S., Nano-grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co), Materials Modification, Inc, USA
- [6] http://www.schoolphysics.org/age16-19/properties%20of%20matter/elasticity/text/Structure_of_solids/index.html dostupno (10.6. 2016.)
- [7] Aleksandrov Fabijanić, T.: Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [8] Gwan-Hyoung, L., Sangho, P., Shinhoo, K., Kyung-Hyun, C., Erique J., L.: Processing Issues for Cryomilled WC-Co Nanopowders, Materials Transactions, Vol. 44, 10 (2003.), 1935-1941
- [9] [http://www2.sandvik.com/sandvik/0130/HI/SE03411.nsf/47a08170c0fa19fdc1256aa400416f80/4c7827530abfa4e1c1256b0a0034cc36/\\$FILE/ATTYN87R/9100%20eng.pdf](http://www2.sandvik.com/sandvik/0130/HI/SE03411.nsf/47a08170c0fa19fdc1256aa400416f80/4c7827530abfa4e1c1256b0a0034cc36/$FILE/ATTYN87R/9100%20eng.pdf) dostupno (10.6.2016.)
- [10] <http://manuals.chudov.com/Carbide-Design-Handbook.pdf> dostupno (9.6.2016.)
- [11] Hochstrasser (-Kurz) S., Mueller Y., Latkoczy C., Virtanen S., Schmutz P.; Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC-Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy, Corrosion Science 49, (2007) 2002-2020, Elsevier Ltd, 2007
- [12] Sacks, N., The wear and corrosive-wear response of tungsten carbide-cobalt hardmetals under woodcutting and three body abrasion conditions, Faculty of Engineering of the University of Erlangen-Nürnberg, Doktor-Ingenieur, Germany, 2002.
- [13] http://www.allaboutcementedcarbide.com/01_08.html dostupno (15.6. 2016.)
- [14] Mori G. et al. Influencing the corrosion resistance of cemented carbides by addition of Cr₃C₂, TiC and TaC. 15th International Plansee Seminar, Reutte, Austria, 2 (2001) 222-236.

- [15] Enqvist H. Microstructural aspects on wear of cemented carbides. Ph.D. thesis. Uppsala University, Sweden (2000).
- [16] Ghandehari M.H. Anodic behaviour of cemented WC-6% Co alloy in phosphoric acids solutions. *Journal of Electrochemical Society*. 127(10) (1980) 2144-2147
- [17] Human A.M. The corrosion of tungsten carbide-based cemented carbides. Ph.D. thesis. Technische Hochschule Darmstadt (1994).
- [18] ASTM G102 - 90a, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements
- [19] Stupnišek – Lisac, E., *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb, 2007.
- [20] Stojanović I., Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, *Fakultet strojarstva i brodogradnje*, Zagreb, Doktorski rad, 2011.
- [21] Petrović Ž., *Laboratorijske vježbe iz kolegija Mehanizmi elektrokemijske korozije i zaštite*, FKIT, Zagreb, 2010.
- [22] Jukić A., *Predavanja iz kolegija Gorivni članci – dio elektrokemijska impedancijska spektroskopija*, FKIT, Zagreb, 2009.
- [23] http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_EIS03.pdf dostupno (20.6.2016.)
- [24] Eghbalnia M., *Electrochemical and Raman investigation of pyrite and chalcopyrite oxidation*, Thee University of British Columbia, Vancouver, 2012.
- [25] V. Alar, I. Juraga, B. Runje and Ž. Alar, *Materials Science & Engineering Technology*, 40 (2009)
- [26] V. Alar, B. Runje and Ž. Alar, *SRX Engineering*, 3 (2010) 261423-1-261423-5910-912

PRILOZI

I. CD-R disc